MAR 14 1925

1925. No. 6—8.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG.

NEUE FOLGE, BAND 109.

SECHSTES BIS ACHTES HEFT

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
SALOMONSTRASSE 18b.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im

Inhalt.

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Forstlichen Hochschule Hann.-Münden.

E. Wedekind, M. Miller und Cl. Weinand: Über die Einwirkung von Triäthylamin auf die Chloride der Adipinsäure und β-Methyladipinsäure 161

Heinrich Rheinboldt und Hans Roleff: Über die reduzierende Wirkung der Organomagnesiumhalogenide 175

Paul Pfeiffer: Untersuchungen auf dem Grenzgebiet zwischen Isomerie und Polymorphie. IV. (Experimentell bearbeitet von E. Kalckbrenner und H. Behr†.) 191

Wilhelm Steinkopf und Rista Bessaritsch: Über Molekülverbindungen von Jodoform mit quartären Salzen. 2. Mitteilung . . . 230

J. Klimont: Zur Konfiguration der höheren aliphatischen ungesättigten Säuren und deren Salze 265

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Forstlichen Hochschule Hann.-Münden.

Über die Einwirkung von Triäthylamin auf die Chloride der Adipinsäure und β-Methyl-adipinsäure.[1]

Von

E. Wedekind, M. Miller und **Cl. Weinand.**

(Eingegangen am 22. Oktober 1924.)

Die bisherigen Versuche, die Erfahrungen mit der „Tertiärbasenreaktion" auf Chloride der Dicarbonsäuren zu übertragen, waren nicht ermutigend; weder mit Malonylchlorid noch mit Succinylchlorid konnten durch Umsetzung mit starken tertiären Basen charakteristische Kondensationsprodukte erhalten werden.[2] Da von den homologen fetten Dicarbonsäuren die Adipinsäure am leichtesten zugänglich ist und ihr Chlorid einheitlich und von normaler Struktur[3] ist, prüften wir zunächst dieses auf sein Verhalten gegen Triäthylamin und Pyridin. Die Umsetzung mit Triäthylamin erfolgt sehr heftig unter nahezu quantitativer Abspaltung von Chlorwasserstoff, entsprechend der Gleichung:

$$[CH_2]_4(CO.Cl)_2 + 2N(C_2H_5)_3 = C_6H_6O_2 + 2N(C_2H_5)_3, HCl.$$

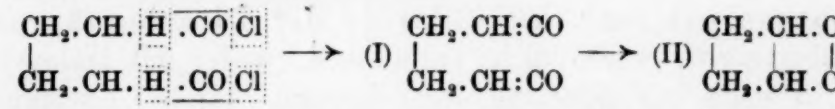
Die Isolierung und Reindarstellung des der erwarteten Bruttoformel $C_6H_6O_2$ entsprechenden Kondensationsproduktes stieß indessen auf Schwierigkeiten; die Reinausbeute ist sehr gering. Die Mol.-Gewichtsbestimmung zeigte, daß die Formel $C_6H_6O_2$ zu verdoppeln ist, während die durch Analyse und Mol.-Gewichtsbestimmung ermittelte Formel $C_{24}H_{24}N_4O_2$ des durch Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin ent-

[1] Studien über Kondensationsprodukte aus Säurehaloiden, XI. Mitteilung.

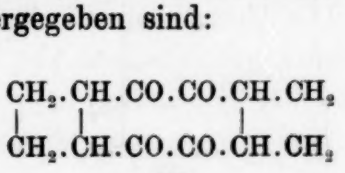
[2] Vgl. W. Weisswange, Inaug.-Dissertation, Tübingen 1904.

[3] L. Etaix, Ann. chim. phys. [7] 9, 356 ff. (1896).

stehenden Phenylhydrazons auf Vorliegen eines Diketons hinwies. Dieses hat gesättigten Charakter und muß cyclischer Natur sein, denn der geringe Wasserstoffgehalt läßt eine offene gesättigte Kette nicht zu. Da nach dem ganzen Verhalten der neuen Verbindung auch kein heterocyclisches System (Pyrononring) vorliegen kann, so bleiben nur carbocyclische Formeln übrig. Hier beginnen aber die Schwierigkeiten, die trotz erneuter Bearbeitung des Problems nicht ganz überwunden werden konnten. Wenn man auf Grund der bisherigen Erfahrungen auf diesem Gebiete die Annahme macht, daß auch bei Chloriden von Dicarbonsäuren die α-Wasserstoffatome mit Chlor als Chlorwasserstoff austreten, so bestände der primäre Vorgang in der Bildung eines Diketens (I), das sich aber nicht in das zunächst vielleicht zu erwartende bicyclische System (II) umwandelt:

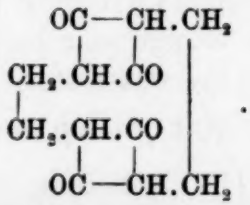


sondern eine dimere Zusammenlagerung erleidet. Die Schwierigkeit besteht in der Entscheidung bzw. dem Beweise dafür, wie die beiden Diketen-Mole unter Ausgleich der Doppelbindungen zusammentreten. In Betracht kommen zwei Möglichkeiten, die in den nachstehenden Formelbildern (III) und (IV) wiedergegeben sind:



(III)

(IV)



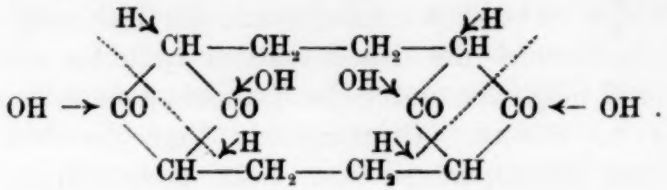
Gegen die Formel III spricht die Farblosigkeit der Verbindung (ein zweifaches 1,2-Diketon sollte deutlich gelb gefärbt sein), sowie das Ausbleiben der üblichen Reaktionen, die auf 1,2-Diketone ansprechen. Mit der Formel IV scheint zunächst die Tatsache nicht vereinbar zu sein, daß von den vier Ketogruppen nur zwei — auch bei Anwendung eines starken Überschusses von Phenylhydrazin — reagieren; aber man kann sich gut vorstellen, daß die beiden Ketogruppen im Innern des peripheren Ringsystems — durch sterische Hinderung — vor dem Angriff des Phenylhydrazins geschützt sind. Immer-

hin erschien es sehr wünschenswert, die hier vorgeschlagene Konstitutionsformel des Kondensationsproduktes aus Adipinsäurechlorid möglichst durch die Ergebnisse eines oxydativen Abbaus zu stützen. Orientierende Versuche lehrten, daß hierfür nur Hydroperoxyd bzw. Natriumperoxyd in Betracht kam. Mit beiden Oxydationsmitteln geht die Verbindung unter deutlicher Wärmeentwicklung in Lösung unter Bildung einer farblosen krystallisierten Säure vom Schmp. 171°, welche der empirischen Formel $C_{10}H_{14}O_4$ entspricht und sich als zweibasisch erwies; sie enthält also zwei Kohlenstoffatome weniger, als das Ausgangsmaterial vom Schmp. 141°, ließ sich aber mit einer bereits beschriebenen Säure von dieser Zusammensetzung nicht identifizieren. Anhaltspunkte für die Konstitution dieser zweibasischen Säure ließen sich nicht gewinnen, da Versuche zu einem weiteren oxydativen Abbau zu Gemischen von Säuren führten, die sich nicht voneinander trennen ließen. Wie sich erst nach Wiederaufnahme der ganzen Aufgabe zeigte, bildet sich bei der Oxydation des Kondensationsproduktes vom Schmp. 141° mit Hydroperoxyd noch ein wasserlösliches Nebenprodukt, das bei 81—82° schmilzt und ebenfalls eine Säure ist; sie ist durch Permanganat nicht weiter oxydierbar, konnte aber aus Materialmangel nicht weiter untersucht werden.

Endlich wurde versucht, das aus Adipinsäurechlorid erhaltene Keton nach der bekannten Methode von Clemmensen zu reduzieren, um so zu dem zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff zu gelangen; dabei trat aber in dem stark salzsauren Medium eine hydrolytische Aufspaltung zu Adipinsäure ein, die dann auch beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure allein festgestellt werden konnte.

Wir müssen uns somit damit begnügen, die obige Formel IV als die einzige z. Zt. in Betracht kommende wahrscheinlich gemacht zu haben. Baut man dieselbe, um in die Spannungsverhältnisse Einblick zu gewinnen, mit Hilfe von Baeyerschen Kohlenstoffmodellen auf, so erhält man bei der Projektion dieses Modelles auf die Ebene des Papiers folgendes Bild[1]):

[1]) Am Modell erkennt man auch besser, als in der Projektion, daß die beiden inneren Ketogruppen wegen ihrer räumlichen Nähe an der Reaktion mit Phenylhydrazin behindert sind, und somit die an sich zu erwartende Bildung eines Tetrahydrazons ausbleibt (s. o.).



Die Spannungsverhältnisse des peripheren Zahnringes sind die normalen, d. h. verhältnismäßig gering, während für die beiden eingeschlossenen Vierringe die bekannte Spannung nach der Baeyerschen Theorie vorhanden ist. Die Gesamtspannung dieses tricyclischen Systems verrät sich in einleuchtender Weise durch die verhältnismäßig leichte hydrolytische Spaltung in zwei Molen Adipinsäure, welche, wie im Formelbild angedeutet, symmetrisch an den beiden Vierringen einsetzt. Eine ähnliche Aufspaltung des Vierringes hat Staudinger[1]) beim Dicampho-cyclobutandion beobachtet.

Das Produkt der Chlorwasserstoffentziehung aus Adipinsäurechlorid wäre danach als Cyclodekan-bis-cyclobutandion zu bezeichnen. Pyridin führt nicht zu diesem Produkt (vgl. Versuchsteil).

Merkwürdigerweise bleibt die hier geschilderte eigenartige Kondensation bei dem ebenfalls leicht zugänglichen Homologen, dem Chlorid der β-Methyl-adipinsäure, aus. Die Einwirkung von Triäthylamin liefert zwar ebenfalls fast quantitativ das Hydrochlorid dieser Base, aber trotz sorgfältigstem Fernhalten jeder Spur von Feuchtigkeit und trotz mannigfaltiger Variation der Versuchsbedingungen ließ sich als Reaktionsprodukt lediglich das bisher unbekannte Anhydrid der β-Methyl-adipinsäure feststellen. Um wenigstens auch hier das vorübergehende Auftreten des zu erwartenden Diketens (analog Formel I) nachzuweisen, ließen wir das Reaktionsgemisch nach vollendeter Umsetzung — kontrolliert durch die gewogene Menge des gebildeten Triäthylamin-hydrochlorids — sofort auf absoluten Alkohol einwirken: hierbei entstand der erwartete β-Methyl-adipinsäure-äthylester in einer Ausbeute, welche der Menge Diketen entspricht, die sich primär bildet.

---

[1]) Vgl. Ber. 53, 1110 (1920); etwas schwieriger geht die hydrolytische Spaltung des Sechsringes im Dinorcampho-cyclohexadion vor sich (vgl. E. Wedekind und Cl. Weinand, Ber. 55, 946 (1922).

Die Umsetzung des β-Methyl-adipinsäurechlorids mit Triäthylamin verläuft wesentlich träger, als im Falle des Adipinsäurechlorids. Hier bestätigen sich die Erfahrungen, die früher mit Monocarbonsäurechloriden gemacht wurden: nur wenn die Reaktion mit den Tertiärbasen schnell und heftig verläuft, lassen sich Polymerisationsprodukte der primär anzunehmenden Ketene fassen, andernfalls geben diese mit den geringsten Mengen Feuchtigkeit, die sich bei der weiteren Verarbeitung trotz aller Sorgfalt nicht ausschließen lassen, die betreffenden Säureanhydride.

Adipinsäurechlorid setzt sich unter dem Einfluß von Zinkspänen mit Äther zu Adipinsäurediäthylester um, entsprechend der Bildung von Benzoesäureäthylester aus Benzoylchlorid und Äther in Gegenwart von wasserfreiem Eisenchlorid.[1])

Beschreibung der Versuche.

Cyclodekan-bis-cyclobutan-dion.

In einem mit Rückflußkühler und aufgesetztem Chlorcalciumrohr versehenen Rundkolben von 1 Liter Inhalt wurde zu 55,5 g Triäthylamin — verdünnt mit 200 g gut getrocknetem Benzol — 50 g Adipylchlorid — ebenfalls in benzolischer Lösung — allmählich mit Hilfe eines Tropftrichters unter gutem Umschütteln eingetragen. Schon bei Zusatz vom ersten Tropfen Säurechlorid fand unter Zischen äußerst heftige Reaktion statt, so daß der Kolben stark gekühlt werden mußte. Nach eintägigem Stehen wurde die stark gelbbraun gefärbte Masse abgenutscht, mit absolutem Äther und Benzol nachgewaschen und im Soxhletapparat mit Benzol extrahiert, bis das Lösungsmittel farblos abtropfte. Der Rückstand wurde in Wasser vollständig gelöst, auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die getrocknete, beinahe ganz farblose Masse zeigte den Schmp. 253° und wog 73 g; die Theorie verlangt 75,5 g salzsaures Triäthylamin, das sind 97 % Ausbeute.

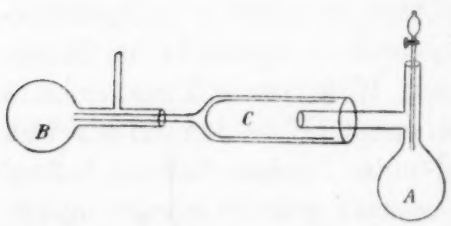
Von den beiden erhaltenen Benzollösungen wurde jede für sich im Vakuumexsiccator über Paraffin verdunstet. Es

[1]) Vgl. E. Wedekind u. J. Haeussermann, Ber. 34, 2082 (1901).

hinterblieb eine dicke, braunschwarze Masse, aus der sich keine Krystalle abschieden, die aber auf Zusatz von Ligroin oder Äther einen festen Körper ausfallen ließ, der nach dem Absaugen und Auswaschen mit Äther von schmieriger Beschaffenheit war. Nach dem Abpressen auf Ton erhielten wir ein grünlichweißes Pulver, unlöslich in Ligroin, Äther und in Wasser, leicht löslich aber in Benzol, Toluol und Eisessig.

Die Ausbeute am Kondensationsprodukt war zwar befriedigend; dieses war aber amorph und alle Bemühungen, es krystallin zu erhalten, waren vergeblich. Zudem war der Schmelzpunkt sehr unscharf (Zersetzung unter Aufschäumen zwischen 80—100°). Im Exsiccator über Schwefelsäure ist der Körper zwar beständig, beim Liegen an der Luft wird er aber schmierig unter Umwandlung in eine harzartige Masse. Die Prüfung auf Halogen und Stickstoff verlief negativ. Diese Beobachtungen veranlaßten uns, in den weiteren Versuchen sämtliche Operationen unter vollständigem Abschluß der Luft vorzunehmen, und das erhaltene Rohprodukt sofort im Vakuum zu destillieren.

Hierzu bedienten wir uns folgender Vorrichtung:



Die Apparatur besteht aus einem Fraktionskolben *A* von $^3/_4$ Liter Inhalt mit einer mindestens 2 cm weiten Ansatzröhre, welche in einen unten verengten Glaszylinder *C* reicht, in dem sich eine gut anliegende Soxhlethülse befindet zur Aufnahme des Triäthylaminchlorhydrats. Der unten verengte Glaszylinder *C* reicht in einen Fraktionskolben *B* von $^3/_4$ Liter Inhalt, der zur Aufnahme der Benzollösung dient, in der sich das Kondensationsprodukt vorfindet.

In dem Kolben *A* wurden zu 31 g Triäthylamin — gelöst in 100 g absolut trockenem Benzol — 28 g Adipinsäurechlorid, ebenfalls in benzolischer Lösung, allmählich mit Hilfe eines Tropftrichters unter gutem Umschütteln zugegeben. Sämtliche Kolben müssen vorher vollständig trocken und die Luft durch einen scharf getrockneten Wasserstoffstrom verdrängt sein. Da äußerst heftige Reaktion stattfand, so mußte Kolben *A* in eine

Kältemischung gestellt werden. Nach Zugabe des Säurechlorids erhielten wir eine gelbbraun gefärbte Masse, die wir einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen ließen. Sowohl während der Zeit des Stehens, als auch während der Einwirkung, ließen wir einen scharf getrockneten Wasserstoffstrom durch den Apparat gehen. Hernach wurde der Tropftrichter abgenommen und der Kolben *A* mit einem Kork, in dem sich eine Chlorcalciumröhre befindet, gut verschlossen und die ganze Apparatur so gestellt, daß Kolben *A* oben und Kolben *B* sich unten befinden; durch geeignetes Umschwenken kann man jetzt die ganze Masse leicht in den Zylinder *C* spülen.

Nachdem wir mehreremals mit heißem Benzol ausgewaschen hatten, hinterblieb im Zylinder *C* das salzsaure Triäthylamin nur noch ganz schwach gelb gefärbt zurück, während eine stark gelbbraun gefärbte Benzollösung durch das Soxhletfilter in den Kolben *B* filtriert war. Das Triäthylaminchlorhydrat wurde dann im Trockenschrank getrocknet, um es von noch anhaftendem Benzol zu befreien, dann in Wasser aufgelöst, wobei alles in Lösung ging, auf dem Wasserbad eingedampft, bei 120° getrocknet und gewogen. Die Ausbeute betrug 40,8 g salzsaures Triäthylamin, während 42,2 g verlangt sind, d. s. 96 % der Theorie.

Die stark gefärbte Benzollösung wurde bei vermindertem Druck vom größten Teil des Lösungsmittels befreit, rasch in einen trockenen Fraktionskolben, der mit Wasserstoff gefüllt war, umgegossen und in kleinen Portionen im Vakuum destilliert, indem man durch die Capillare des Fraktionskolbens Wasserstoff nachströmen ließ. Es destillierte bei 10—15 mm Druck zwischen 200 und 210° eine beinahe farblose Flüssigkeit über. Dieselbe erstarrte meist schon im Ansatzrohre des Fraktionskolbens, weshalb man sich bei dieser Destillation zweckmäßig eines Säbelkolbens bedient. Auf Ton gepreßt, war der beinahe farblose Körper, der mit einer gelblichbraunen Masse durchsetzt war, von schmieriger Beschaffenheit. Das Kondensationsprodukt wurde daher mit Äther behandelt, wodurch die schmierigen Anteile entfernt wurden, während eine beinahe farblose feste Krystallmasse zurückblieb, die nach dem Lösen in Benzol und kurzem Erwärmen mit Tierkohle beim Verdunsten des Benzols im Vakuumexsiccator über Paraffin

fast farblose Krystalle hinterließ, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit wenig Benzol und Äther den Schmp. 141 bis 142° zeigten.

Zur Analyse wurde der Körper nochmals aus heißem Benzol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt hatte sich nicht geändert. Das Kondensationsprodukt ist unlöslich in Wasser, Ligroin und Äther, ferner in Sodalösung und in Alkalilauge, löslich dagegen in Benzol, Toluol, Eisessig und Alkohol; ferner löst es sich allmählich vollständig in starker Salzsäure.

Die Ausbeute ist sehr schlecht. Aus 30 g Adipylchlorid erhielten wir durchschnittlich 2—3 g Kondensationsprodukt, d. s. 10—15 %. Die Ausbeute wird hauptsächlich durch eine Verkohlung der Substanz bei der Destillation herabgedrückt. Die Verkohlung läßt sich auch dann nicht vermeiden, wenn man ganz kleine Portionen im Hochvakuum bei 0,1—0,2 mm destilliert.

Die Verbindung enthielt weder Stickstoff noch Halogen.

0,2342 g gaben 0,5596 g CO_2 und 0,1145 g H_2O.
0,3241 g „ 0,7786 g CO_2 „ 0,1594 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_6O_2$:		Gefunden:	
C	65,45	65,18	65,54 %
H	5,45	5,43	5,46 „ .

Mol.-Gew.-Bestimmung (kryoskopisch) 0,1288 g bzw. 0,3275 g in 17 g Benzol: $\Delta = 0{,}196°$ bzw. 0,458°.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_4$:		Gefunden:
Mol.-Gew.	220	190 bzw. 220

Mol.-Gew.-Bestimmung im Eykmannschen Apparat 0,1776 g bzw. 0,3748 g in 10,85 g Phenol: $\Delta = 0{,}5°$ bzw. 1,2°.

	Berechnet:	Gefunden:
Mol.-Gew.	220	234 bzw. 216.

Einwirkung von Phenyl-hydrazin auf Cyclodekan-bis-cyclobutan-dion.

2 g obiger Verbindung wurden mit 5 g Phenylhydrazin (4 Mole) versetzt und drei Stunden lang auf dem gelinde siedenden Wasserbade erwärmt, bis der Körper vollständig in Lösung gegangen war. Dabei entstand eine rotbraun gefärbte, dicke Reaktionsmasse, die beim Stehen in der Kälte allmählich fest wurde. Dieselbe wurde mit 50 g kaltem Wasser und wenig

Essigsäure versetzt, wobei ein gelblichweißer Körper ausfiel, der nach dem Absaugen und Auswaschen mit verdünnter Essigsäure schmierige Beschaffenheit zeigte. Mit Äther übergossen, schied sich eine gelblichweiße Krystallmasse aus, die sich körnig anfühlte, nicht schmierig war und nach dem Trocknen auf Ton sich bei 145° zersetzte. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus einer Mischung von Benzol und Aceton schmilzt das Phenylhydrazon unscharf gegen 158—160°. Nach nochmaligem Lösen in Pyridin und Fällen mit Ligroin in der Kälte erhielten wir 1,5 g (50% Ausbeute) eines weißen krystallinischen Körpers, der den Schmp. 182—184° zeigte.

0,1232 g gaben 0,3231 g CO_2 und 0,0710 g H_2O.
0,1223 g „ 0,3234 g CO_2 „ 0,0700 g H_2O.
0,1045 g „ 13,6 ccm N bei 20° und 730 mm.
0,0900 g „ 11 ccm N bei 15° und 760 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{24}O_2N_4$:		Gefunden:	
C	72,00	71,67	72,11 %
H	6,00	6,40	6,35 „
N	14,00	14,35	14,45 „ .

Mol.-Gew.-Bestimmung (ebullioskopisch). 0,1235 g bzw. 0,3106 g in 20 g Aceton, $\Delta = 0{,}027°$ bzw. 0,07°.

	Berechnet:	Gefunden:
Mol.-Gew.	400	382 bzw. 372.

Das Hydrazon ist außer in Benzol, Aceton, Pyridin auch leicht löslich in Methyl- und in Äthylalkohol, ferner in Chloroform und in Eisessig, unlöslich dagegen in Äther und Ligroin. Die Lösung des Phenylhydrazons in konzentrierter Schwefelsäure gibt mit Ferrichlorid bzw. Kaliumbichromat charakteristische Färbungen. Auch bei Anwendung eines großen Überschusses von Phenylhydrazin konnte kein weiteres Reaktionsprodukt — das erwartete Tetraphenylhydrazon — gefaßt werden: das ätherische Filtrat vom Dihydrazon war rotbraun gefärbt und hinterließ nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers eine zähe, rotbraune, kolophoniumartige Masse in sehr geringer Ausbeute, die nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Das von uns erhaltene Dihydrazon gab nicht einwandfrei die v. Pechmannsche Osazonreaktion, ebenso läßt sich mit o-Phenylendiamin kein Kondensationsprodukt gewinnen.

Einwirkung von Waserstoffsuperoxyd auf Cyclodekan-bis-cyclobutan-dion.

2 g obiger Verbindung wurden in 20 g Perhydrol, das mit einigen Tropfen Alkalilauge versetzt war, allmählich eingetragen. Unter stürmischer Gasentwicklung und ziemlich großer Erwärmung ging der Körper alsbald in Lösung. Nach dreistündigem Stehen wurde die klare Lösung unter Kühlung angesäuert, wobei sofort ein weißer krystallinischer Körper in erheblicher Menge ausfiel. Wir ließen einige Stunden in der Kälte stehen und saugten dann ab. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser und etwas Tierkohle erhielten wir eine beinahe farblose Krystallmasse vom Schmp. 170—171°. Die Ausbeute betrug nach einmaligem Umkrystallisieren 1,1 bis 1,2 g. Die Mutterlauge hinterließ nach dem Eindampfen zur Trockne auf dem Wasserbade nur noch eine ganz unbedeutende Menge der Säure. Statt mit Perhydrol ist die Reaktion auch mit Natriumsuperoxyd ausführbar. Zu diesem Zwecke übergießt man die Substanz mit der zehnfachen Menge Wasser und trägt allmählich unter beständigem Umrühren mit einem Glasstab 5,0 g Natriumsuperoxyd ein. Unter starker Erwärmung und Gasentwicklung ging die Substanz sofort in Lösung, aus der das Natriumsalz der Säure allmählich auskrystallisiert. Nach dem Ansäuren mit Salzsäure unter guter Abkühlung erhielten wir dann die Säure selbst.

0,0975 g gaben 0,2158 g CO_2 und 0,0564 g H_2O.
0,1177 g „ 0,2590 g CO_2 „ 0,0666 g H_2O.

Berechnet für $C_5H_7O_2$:		Gefunden:	
C	60,60	60,36	60,13 %
H	7,00	6,49	6,38 „ .

Mol.-Gew.-Bestimmung (ebullioskopisch). 0,1230 g bzw. 0,2220 g in 20 g Aceton, $\Delta = 0{,}055°$ bzw. 0,09°.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_4$:	Gefunden:
Mol.-Gew. 198	187 bzw. 206.

Titration: 0,5113 g verbrauchten 44,1 ccm n/10-KOH, entspr. 0,2598 g KOH (ber. für eine zweibasische Säure $C_{10}H_{14}O_4$ 0,2890 g KOH).

Die Säure vom Schmp. 171° läßt nach dem Lösen in sehr konzentrierter Kalilauge ein schön krystallisiertes Kaliumsalz ausfallen; sie löst sich leicht in heißem Wasser, in Methyl-

und in Äthylalkohol, sowie in Aceton. Unlöslich ist die Säure in Benzol, Äther, Ligroin, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Wenn man das Ammonsalz der Säure, erhalten durch Kochen mit überschüssigem Ammoniak, mit Lösungen von Bleiacetat, Bariumchlorid, Calciumchlorid, Zinkacetat, Quecksilberchlorid zusammenbringt, so erhält man Niederschläge der betreffenden Salze.

Charakteristisch ist das Bleisalz der Säure, das zunächst farblos ist, dann allmählich hellgrün wird. Dieses Bleisalz löst sich in sehr viel kochendem Wasser; es kann zur Analyse bei 100° getrocknet werden.

0,1495 g gaben 0,1099 g $PbSO_4$.

Berechnet für $Pb(C_{16}H_{12}O_4)$:	Gefunden:
Pb 51,11	50,21 %.

Die Säure vom Schmp. 171° wird von Ozon unter den üblichen Versuchsbedingungen nicht angegriffen, wohl aber von Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung beim Kochen: Bei der üblichen Aufarbeitung erhält man nach dem Ausäthern der angesäuerten Lösung eine schmierige Krystallmasse, die sich zwar aus Benzol-Ligroin umkrystallisieren läßt, aber trotz oft wiederholter Krystallisationen nicht zu einem einheitlichen Produkt führte.

Der nach dem Abfiltrieren der Säure vom Schmp. 177° erhaltenen Mutterlauge (s. o.) kann nach neueren Versuchen von Cl. Weinand ein Nebenprodukt durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther entzogen werden, welches nach dreimaligem Umkrystallisieren aus siedendem Benzol konstant bei 81—82° schmilzt. Es ist ebenfalls eine Säure, welche in Äther, Alkohol und Benzol löslich ist, aber weder Brom addiert noch Permanganat entfärbt.

0,1203 g gaben 0,1687 g CO_2 und 0,0586 g H_2O.
0,1030 g „ 0,1742 g CO_2 „ 0,0616 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_{10}O_3$:	Gefunden:	
C 44,4	44,99	44,91 %
H 6,2	6,41	6,52 „ .

Die Mol.-Gewichtsbestimmungen ergaben Werte, die nicht befriedigend übereinstimmten. Das Silbersalz ist außerordentlich veränderlich.

Verhalten des Cyclodekan-bis-cyclobutan-dions beim Reduzieren nach Clemmensen und gegen heiße konzentrierte Salzsäure.

2 g Diketon wurden mit 40 g amalgamiertem Zink und 70 g Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 erhitzt, bis sich das Zink fast ganz gelöst hatte. Nach dem Erkalten blieb die Lösung klar. Nach dem Verdünnen mit Wasser und mehrmaligem Ausäthern hinterläßt der verdampfte Äther eine farblose Krystallmasse, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt der Adipinsäure (151°) zeigt. Ein Versuch mit konzentrierter Salzsäure allein führte bereits nach $^1/_2$ stündigem Erhitzen zu demselben Resultat.

Das Diketon läßt sich mittels Palladium nicht katalytisch hydrieren; dasselbe gilt von der Säure vom Schmp. 171°.

Adipylchlorid und Pyridin.

Zu 16 g destilliertem und getrocknetem Pyridin — gelöst in 50 g Benzol — läßt man unter Kühlung mit Eis durch einen mit Chlorcalciumrohr versehenen Tropftrichter 18 g Adipylchlorid unter häufigem Umschütteln des Kolbens allmählich hinzufließen. Die feuchte Luft wurde durch einen gut getrockneten Wasserstoffstrom vertrieben. Schon der erste Tropfen Adipylchlorid erzeugte einen reinweißen Niederschlag von salzsaurem Pyridin. Nach Beendigung der Reaktion erhielten wir eine reinweiße Krystallmasse, die nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade und eintägigem Stehen im Wasserstoffstrom filtriert wurde. Die Benzollösung hinterließ nach dem Verdampfen des Lösungsmittels einen ganz geringen öligen Rückstand, der aus Pyridin bestand.

Das feste Kondensationsprodukt wurde mit Wasser digeriert, wobei alles in Lösung ging. Nach eintägigem Stehen schieden sich aus der Lösung farblose Krystalle ab, die sich beim Abkühlen noch stark vermehrten. Nach dem Absaugen, Auswaschen und Umkrystallisieren aus heißem Wasser erwies sich die Krystallmasse durch den Schmp. 151° als Adipinsäure. Das Filtrat von der Krystallmasse hinterließ nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade eine hygroskopische Masse von salzsaurem Pyridin; nach dem Versetzen mit Alkalilauge

konnte das Pyridin durch Wasserdampfdestillation quantitativ wieder gewonnen werden. Das Kondensationsprodukt vom Schmp. 141°, das bei der Einwirkung von Triäthylamin auf Adipylchlorid entsteht, konnte hier also nicht beobachtet werden.

Einwirkung von Zinkspänen auf Adipylchlorid in Äther.

In einem trockenen mit Rückflußkühler und Chlorcalciumrohr versehenen Rundkolben wurden 10 g Adipylchlorid mit 50 g absolutem Äther übergossen und 15 g getrocknete Zinkspäne hinzugefügt. Da nach $^1/_2$ stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur keine merkliche Reaktion eintrat, wurde kurze Zeit auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, wobei die ätherische Lösung sich allmählich gelb färbte. Dieselbe wurde nach eintägigem Stehen filtriert, das gebildete Chlorzink mit Petroläther gefällt und das Lösungsmittel im Vakuum verdunstet. Es hinterblieb eine gelb gefärbte, nicht mehr stechend riechende Flüssigkeit, die bei 20 mm Druck zwischen 240 und 245° überging und sich als Adipinsäurediäthylester erwies. Ausbeute: 60 g, d. s. 60% der Theorie.

0,2030 g gaben 0,4406 g CO_2 und 0,1700 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4$:		Gefunden:
C	59,40	59,19 %
H	8,91	9,30 „ .

β-Methyl-adipinsäure-anhydrid.

Die Umsetzung von β-Methyladipinsäurechlorid mit Triäthylamin wurde in dem oben beschriebenen Apparat und mit denselben Vorsichtsmaßregeln, wie bei der Verarbeitung von Adipinsäurechlorid vorgenommen. Als Lösungsmittel diente scharf getrocknetes Benzol. 30 g Triäthylamin lieferten 39,2 g salzsaures Salz statt der berechneten 40,7 g, d. s. 96,2%. Die unter vermindertem Druck abdestillierten Benzolfiltrate gaben einen Rückstand, der unter 20 mm Druck bei 224—288° siedete. Der im Destillationskolben verbleibende Rückstand verkohlte bei weiterem Erhitzen. Das übergegangene gelblich gefärbte Öl sott bei abermaliger Destillation unter 20 mm Druck bei 225—227°; es bildete beim Erkalten eine zähflüssige Masse, die sich als halogen- und stickstofffrei erwies.

0,1928 g gaben 0,4225 g CO_2 und 0,1296 g H_2O.
0,1447 g „ 0,3142 g CO_2 „ 0,0942 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_{10}O_3$:		Gefunden:	
C	59,12	59,28	59,22 %
H	7,1	7,32	7,28 „ .

Um auf primär entstandenes Diketen zu prüfen, wurden in einem besonderen Versuch 10 g Säurechlorid in der oben beschriebenen Weise mit 10,3 g Triäthylamin umgesetzt; nachdem der letzte Tropfen Base zugesetzt war, wurde sofort von dem entstandenen Hydrochlorid in einen an den Apparat luftdicht angeschlossenen Kolben abfiltriert. In diesem befand sich etwa das doppelte Quantum der zur Esterbildung aus dem Diketen berechneten Menge absoluter Alkohol. Einerseits wurde nun das filtrierte Triäthylaminsalz nach dem Trocknen in Wasser gelöst, filtriert, eingedampft und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (erhalten 13,4 g Hydrochlorid, berechnet 13,9 g = 96,4 % der Theorie). Andererseits wurden die Filtrate nach dem Abtreiben der Lösungsmittel unter gewöhnlichem Druck destilliert; die bei 257° übergehende Hauptfraktion erwies sich als β-Methyladipinsäurediäthylester, während ein kleiner Rückstand bei weiterem Erhitzen verkohlte. Erhalten werden 8,7 g Ester, während 10,8 g zu erwarten gewesen wären, wenn sämtliches angenommenes Diketen (berechnet aus der erhaltenen Menge Triäthylaminhydrochlorid) unverändert mit dem Alkohol zur Umsetzung gekommen wären; 80,6 % Diketen waren also durch Umwandlung in den Ester festgelegt.

Über die reduzierende Wirkung der Organomagnesiumhalogenide.[1])

Von

Heinrich Rheinboldt und **Hans Roleff.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 30. Oktober 1924.)

Im Jahre 1921 haben Hess und Rheinboldt[2]) berichtet, daß Benzaldehyd durch „individuelles" Äthyl-magnesium-jodid unter Freiwerden von Äthylen quantitativ zu Benzylalkohol reduziert wird, wenn das Reaktionsgemisch in Benzol zum Sieden erhitzt wird. Auch mit den üblichen Grignard-Ätherlösungen konnte unter ähnlichen Bedingungen eine, allerdings weit geringere, Reduktionswirkung erzielt werden. Wir haben diese Reaktion nach drei Richtungen hin weiter verfolgt[3]), um sowohl den Einfluß der Temperatur auf die Ausbeute an Reduktionsprodukt, wie die Abhängigkeit der Reduktionswirkung von dem organischen Radikal der Grignard-Verbindung und von der Natur der Carbonylverbindung genauer kennen zu lernen.

Zunächst wurde der Umsatz von Benzaldehyd mit den Ätheraten von Äthyl-, Cyclohexyl- und Isobutyl-magnesiumhalogenid bei verschiedenen Versuchstemperaturen untersucht.

---

[1]) Diese Abhandlung, welche die experimentellen Voraussetzungen zu unserer Mitteilung „Über den Mechanismus der Grignardschen Reaktion" [Ber. 57, 1921 (1924)] enthält, wurde gleichzeitig mit jener am 4. August 1924 bei den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft eingereicht. Da sie sich jedoch für die „Berichte" als zu umfangreich erwies und mir eine erhebliche Kürzung der experimentellen Angaben untunlich erschien, war eine Verzögerung der Veröffentlichung nicht zu vermeiden.

[2]) Ber. 54, 2043 (1921).

[3]) H. Roleff, Reduktionserscheinungen bei Grignardschen Reaktionen, Diss. Bonn, April 1924.

Während bei der Einwirkung von Äthyl-magnesium-halogenid auf Benzaldehyd in der Kälte keine oder nur eine sehr geringe Reduktion zu Benzylalkohol stattfindet, wie Schorigin[1]) aus dem schwankenden spezifischen Gewicht von Präparaten verschiedener Darstellung schließt, nimmt diese sehr stark zu bei höherer Temperatur. Um vergleichbare Versuchsbedingungen zu schaffen, wurden die Additionsprodukte aus Grignard-Reagens und Aldehyd jeweils genau 60 Minuten in verschieden hoch siedenden Lösungsmitteln erhitzt, und das Verhältnis von Benzylalkohol zu Alkyl-phenyl-carbinol ermittelt.

Durch einstündiges Erhitzen des Additionsproduktes von Benzaldehyd und Äthyl-magnesium-bromid in siedendem Äther wurde ein Gemisch von Carbinolen erhalten, das zu 11% aus Benzylalkohol bestand. Wurde der Äther im Vakuum entfernt und durch Benzol ersetzt, so stieg der Anteil an Reduktionsprodukt auf 22%; in siedendem Toluol verringerte sich jedoch die Ausbeute an Benzylalkohol beträchtlich infolge Bildung von Verharzungsprodukten (17%). Die stärkste Reduktionswirkung wurde erzielt, wenn der Aldehyd unmittelbar in die siedende Grignard-Lösung eingetragen wurde: 34% in siedendem Äther, 40% in siedendem Benzol; bei siedendem Toluol traten wiederum harzige Nebenprodukte auf, die Ausbeute an Benzylalkohol sank auf 27%, lag aber immer noch höher als bei nachherigem Erhitzen in demselben Lösungsmittel. Wurde umgekehrt das Grignard-Reagens in die siedende Ätherlösung des Aldehyds eingetragen, so ergab sich etwa dieselbe Ausbeute an Reduktionsprodukt (32%), ebenso wenn man durch Zugeben von Bromäthyl zu Magnesium und Benzaldehyd in siedendem Äther die Bildung der Organomagnesiumverbindung und ihre Anlagerung an den Aldehyd sich gleichzeitig vollziehen ließ (30%).

Eine dem „individuellen" Äthyl-magnesium-jodid entsprechende Reduktionswirkung konnte also beim Arbeiten mit dem Ätherat von Äthyl-magnesium-bromid in keinem Falle erzielt werden.[2])

---

[1]) Ber. 41, 2721 (1908).

[2]) Ebensowenig mit dem Ätherat von Äthyl-magnesium-jodid.

Wir haben daher versucht, durch längeres Erhitzen die Ausbeute an Benzylalkohol zu steigern: durch zweistündiges Erhitzen des Additionsproduktes in Benzol verdoppelte sich die Ausbeute an Benzylalkohol (42%), konnte jedoch durch 10stündiges Erhitzen nicht mehr wesentlich gesteigert werden (44%).

Auch bei Cyclohexyl-magnesium-chlorid zeigt sich eine starke Abhängigkeit der Reduktionswirkung von der Temperatur. Zwar entsteht hier bereits in der Kälte eine beträchtliche Menge Reduktionsprodukt (7%); durch Erhitzen des Additionsproduktes in Äther stieg der Anteil an Benzylalkohol jedoch auf 18%, in Anisol auf 23%. Wurde der Benzaldehyd in eine Lösung von Cyclohexyl-magnesium-chlorid in siedendem Benzol eingetragen, so entstanden 57% Benzylalkohol. Die Ausbeute an Reduktionsprodukt ist also durchweg größer als bei Äthyl-magnesium-bromid; eine quantitative Reduktion konnte auch hier nicht erreicht werden.

Bei Isobutyl-magnesium-bromid prägt sich der Einfluß der Temperaturerhöhung auf die Reduktionswirkung weniger stark aus, da bereits bei gewöhnlicher Temperatur 25% Reduktionsprodukt erhalten werden. Durch Erhitzen des Additionsproduktes in siedendem Äther stieg die Ausbeute an Benzylalkohol auf 55%, aber weder durch Erhitzen in Benzol (57%), noch durch Eintragen des Aldehyds in die siedende Grignard-Ätherlösung (56%) oder durch Zugabe des Aldehyds zu der Grignard-Verbindung unter siedendem Benzol (58%) konnte eine über diesen Wert wesentlich hinausgehende Reduktion erzielt werden.

Unsere weiteren Versuche beschäftigen sich mit einigen Ketonen, um die Abhängigkeit der Reduktionswirkung von der Natur der Carbonylverbindung kennen zu lernen.

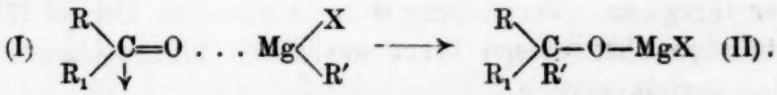
Zunächst stand nach den Angaben von Sabatier und Mailhe[1]) zu erwarten, daß durch Einwirkung von Cyclohexyl-magnesium-chlorid auf Benzophenon schon bei gewöhnlicher Temperatur eine quantitative Reduktion zu Benzhydrol erzielt würde. Wir erhielten jedoch weder bei gewöhn-

[1]) Compt. rend. **139**, 345, 346 (1904); **141**, 301 (1905); A. ch. [8] **10**, 540 (1907); Bl. [3] **33**, 79 (1905).

licher Temperatur, noch sogar beim Erhitzen des Additionsproduktes in Äther oder beim Eintragen des Ketons in die siedende Grignard-Lösung quantitativ Benzhydrol, sondern daneben stets Diphenyl-cyclohexyl-carbinol, das von Sabatier und Mailhe nicht aufgefunden werden konnte. Worauf dieses abweichende Ergebnis zurückzuführen ist, läßt sich infolge Fehlens jeglicher experimenteller Angaben seitens der französischen Autoren nicht ermitteln. Auch bei der Einwirkung auf Cyclohexyl-phenyl-keton erhielten wir neben dem Reduktionsprodukt das tertiäre Carbinol, Dicyclohexyl-phenyl-carbinol.

Wurde dagegen Isobutyl-magnesium-bromid in ätherischer Lösung mit Benzophenon umgesetzt, so erfolgte bereits in der Kälte quantitative Reduktion zu Benzhydrol.[1]) Ebenso wurde Phenyl-isobutyl-keton in der Kälte quantitativ zu Phenyl-isobutyl-carbinol reduziert. Bei der Einwirkung von Isobutyl-magnesium-bromid auf Pinakolin erfolgte wiederum keine quantitative Reduktion; bei gewöhnlicher Temperatur wurden 66%, beim Erhitzen des Additionsproduktes in Äther 72% und beim Eintragen des Ketons in die siedende Grignard-Lösung 73% Pinakolinalkohol erhalten.

Die Ergebnisse unserer Versuche ordnen sich zwanglos der Annahme unter, daß das Organomagnesium-halogenid sich primär als Molekülverbindung an die Carbonylgruppe addiert[2]) (I).



Hierdurch wird einerseits infolge Neuverteilung der Valenzbeträge die Bindung des Radikals R′ an das Magnesium gelockert, so daß, unter Abspaltung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs, das Organomagnesium-halogenid in Wasserstoff-magnesium-halogenid ($Mg\langle^{X}_{H}$) übergeht. Diese Abspaltung ist abhängig sowohl von der Natur des Radikals R′ wie von der

[1]) Konowalow, Miller u. Timtschenko erhielten mit tert. Butylbromid und Amylbromid Reduktion zu Benzhydrol mit einer Ausbeute von 38,5%; Chem. Zentralbl. 1906, II, 312.

[2]) Hess u. Rheinboldt, Ber. 54, 2047 (1921).

Temperatur. Andrerseits werden aber durch die Addition an den Carbonyl-Sauerstoff am Carbonyl-Kohlenstoff Valenzbeträge frei[1]), welche die Wanderung des Grignard-Radikals R′ an den Carbonyl-Kohlenstoff verursachen (II). Und hierin liegt der Grund dafür, daß nicht in allen Fällen eine quantitative Reduktion zu erzielen ist. Nach unseren Versuchen[2]) kann nämlich nur dann aus dem Radikal R′ ein ungesättigter Kohlenwasserstoff abgespalten werden, wenn es am Magnesium sitzt (I); dagegen nicht, wenn das Radikal R′ an den Kohlenstoff der Carbonylgruppe gebunden ist (II).

Es verlaufen also nebeneinander zwei Reaktionen, die sich gegenteilig beeinflussen; je schneller die Umlagerung erfolgt, um so weniger Reduktion wird zu erwarten sein. Ist die Carbonylgruppe mit zwei Radikalen R und R_1 verbunden, welche die freien Carbonyl-Valenzen im wesentlichen für sich beanspruchen, so wird die Umlagerung sehr langsam erfolgen, die Reduktion überwiegt. Hierin dokumentiert sich der Einfluß der Carbonylverbindung auf die Reduktionsreaktion, wobei selbstverständlich auch sterische Einflüsse von Bedeutung sind.[3]) Andrerseits wird die Umlagerung beschleunigt werden, wenn eine weitere Koordinationsstelle des Magnesiums durch Äther eingenommen wird, wodurch sich erklärt, daß die Ätherate der Grignard-Verbindungen unter denselben Bedingungen weit weniger Reduktionsprodukt liefern als die ätherfreien „individuellen" Organomagnesiumhalogenide.

Wir haben versucht, diese Umlagerung der Anlagerungsverbindungen in Halogen-magnesiumalkoholate experimentell zu verfolgen auf Grund der Tatsache, daß nur die Anlagerungsverbindung (I) im Gegensatz zu dem Umlagerungsprodukt (II) durch Erhitzen in das Reduktionsprodukt übergeführt werden kann. Zunächst erhielten wir aus dem Additionsprodukt von Äthylmagnesium-bromid an Benzaldehyd, wenn nach 12stündigem Stehen zwei Stunden in Benzol erhitzt wurde, fast dieselbe Ausbeute an Reduktionsprodukt wie bei sofortiger analoger Behandlung des Additionsproduktes. Daraus muß man schließen,

[1]) P. Pfeiffer, Ann. Chem. 376, 294 (1910); 383, 93 (1911); 412, 256 (1917), „Organische Molekülverbindungen", Stuttgart 1922, S. 65 ff.

[2]) H. Rheinboldt u. H. Roleff, Ber. 57, 1921 (1924).

[3]) J. v. Braun u. G. Kirschbaum, Ber. 52, 1725 (1919).

daß im Laufe dieser Zeit keine wesentliche Umlagerung erfolgt war. Das Additionsprodukt von Isobutyl-magnesiumbromid und Benzaldehyd lieferte jedoch, wenn, nach zehntägigem Stehen in der Kälte, 60 Min. in Äther erhitzt wurde, nicht mehr Reduktionsprodukt, als wenn unmittelbar, oder nach 10 Tagen, ohne Erhitzen zerlegt wurde. Daraus könnte man entnehmen, daß im Laufe dieser Zeit eine vollständige Umlagerung der Anlagerungsverbindung eingetreten war[1]); allerdings besitzen diese Versuche wegen der in großer Menge auftretenden Verharzungsprodukte keine absolute Beweiskraft.

Ebenso wie die Zeitdauer bewirkt Temperaturerhöhung die Umlagerung. Dafür spricht zunächst die häufig gemachte Beobachtung, daß bei Ketonen, trotz Bildung der — oft tiefgefärbten[2]) — Anlagerungsverbindung, beim Arbeiten in der Kälte das Keton mehr oder weniger quantitativ zurückerhalten wird[3]), während durch längeres Erhitzen der Umsatz zu tertiärem Carbinol erzwungen werden kann.[4]) Auch hierbei spielen sterische Verhältnisse zweifellos eine Rolle. Ferner konnten wir durch 1 stündiges Erhitzen der Additionsverbindung von Äthyl-magnesium-bromid an Benzaldehyd mit Benzoylchlorid zu 51 % d. Th. den Benzoesäureester des Äthyl-phenyl-carbinols erhalten, während nach Hess[5]) in der Kälte keine Veresterung dieser Additionsverbindungen stattfindet.

Aus diesen Beobachtungen schließen wir, daß die primäre Anlagerungsverbindung im Laufe der Zeit und unter der Wir-

---

[1]) Bei Fortbestehen der Anlagerungsverbindung hätte man nach unseren Versuchen (s. o.) mehr als die doppelte Menge Reduktionsprodukt (55 % bei einstündigem Erhitzen in Äther) erwarten müssen.

[2]) Z. B. das tiefblaue Additionsprodukt von Cyclohexyl-magnesium-bromid an Michlers Keton, aus dem, sowohl beim Arbeiten in der Kälte wie in der Wärme, nach dem Zersetzen mit Säure das unveränderte Keton zurückerhalten wird, Schmidlin u. Escher, Ber. **41**, 450 (1908).

[3]) Klages, Ber. **35**, 2635 (1902); Schmidlin u. Escher, Ber. **41**, 448 (1908); Brand u. Stallmann, dies. Journ. [2] **107**, 362 (1924); Braun u. Kirschbaum, Ber. **52**, 1725 (1919).

[4]) Freund u. Mayer, Ber. **39**, 1118 (1906); Leroide, Compt. rend. **148**, 1611 (1909).

[5]) Ann. Chem. **437**, 258, 271 (1924).

kung höherer Temperatur sich in das Halogen-magnesium-alkoholat[1]) umlagert.

Beschreibung der Versuche.

Für alle im folgenden beschriebenen Versuche diente ein Rundkolben mit kurzem, weitem Halse, durch dessen Stopfen ein bis zum Boden reichender Flügelrührer, ein Tropftrichter und ein Rückflußkühler geführt wurden. Während des gesamten Prozesses der Grignardierung und des Nacherhitzens wurde das Rührwerk in Tätigkeit gehalten.

I. Einwirkung von Äthyl-, Cyclohexyl- und Isobutyl-magnesium-halogenid auf Benzaldehyd.

Um die Beschreibung der einzelnen Versuche möglichst kurz fassen zu können, stellen wir eine tabellarische Übersicht voran.

Nr.	Grignard-Reagens	Carbonyl-verbindung	Versuchsbedingungen	Reduktionsprodukt / norm. Produkt	Reduktionsprodukt in Proz. d. Benzaldehyds
1	Äthyl-magnesium-bromid	Benz-alde-hyd	Additionsprodukt in Äther erhitzt	0,13	11
2	,,	,,	Additionsprodukt in Benzol erhitzt	0,28	16
3	,,	,,	Additionsprodukt in Toluol erhitzt	0,21	11
4	,,	,,	Aldehyd zu Grignard-Reagens in siedendem Äther . .	0,51	31
5	,,	,,	Aldehyd zu Grignard-Reagens in siedendem Benzol . .	0,67	33,5
6	,,	,,	Aldehyd zu Grignard-Reagens in siedendem Toluol . .	0,37	14
7	,,	,,	Grignard-Reagens zu Aldehyd in siedendem Äther . . .	0,47	23
8	,,	,,	Bromäthyl zu Magnesium und Benzaldehyd in siedendem Äther	0,43	18

[1]) Diese reagieren in der Kälte sehr leicht mit Säurechloriden, Hess, a. a. O.; J. Houben, Ber. 39, 1736 (1906).

Nr.	Grignard-Reagens	Carbonylverbindung	Versuchsbedingungen	Reduktionsprodukt / norm. Produkt	Reduktionsprodukt in Proz. d. Benzaldehyds
9	Äthylmagnesiumbromid	Benzaldehyd	Additionsprodukt in siedendem Benzol 2 Stdn. erhitzt	0,72	40
10	„	„	Additionsprodukt in siedendem Benzol 10 Stdn. erhitzt	0,77	24
11	„	„	Additionsprodukt, nach 12stündigem Stehen, in Benzol 2 Stunden erhitzt	0,63	46
12	Cyclohexylmagnesiumchlorid	„	In der Kälte	0,07	8
13	„	„	Additionsprodukt in Äther erhitzt	0,21	20
14	„	„	Additionsprodukt in Anisol erhitzt	0,30	21
15	„	„	Aldehyd zu Grignard-Reagens in siedendem Benzol . .	1,31	21
16	Isobutylmagnesiumbromid	„	In der Kälte	0,33	13
17	„	„	Additionsprodukt in Äther erhitzt	1,24	40
18	„	„	Additionsprodukt in Benzol erhitzt	1,34	53
19	„	„	Aldehyd zu Grignard-Reagens in siedendem Äther . .	1,26	44
20	„	„	Aldehyd zu Grignard-Reagens in siedendem Benzol . .	1,37	46
21	„	„	Additionsprod. nach 10tägigem Stehen aufgearbeitet . . .	0,30	17
22	„	„	Additionsprod., nach 10tägigem Stehen, 1Stde. in Äther erhitzt	0,34	12
23	„	„	Dasselbe	0,27	10

Die Ausbeute an Reduktionsprodukt ist stets auf vollkommen reinen Benzylalkohol bezogen, der aus einem aliquoten Teil der betreffenden Fraktionen als p-Nitrobenzoat[1]) iso-

[1]) Bamberger u. Renauld, Ber. 30, 2288 (1897).

liert wurde; nach einem für reinen Benzylalkohol unter denselben Versuchsbedingungen ermittelten empirischen Wert wurde die Ausbeute berechnet.

Die Versuche Nr. 1, 2, 3, 7, 9, 10, 11 wurden ausgeführt mit $^1/_{10}$ Mol Äthyl-magnesium-bromid (2,4 g Magnesium und 11,0 g Bromäthyl) in 40 ccm Äther und 10,0 g Benzaldehyd in 25—30 ccm Äther, die Versuche Nr. 4, 5, 6, 8 mit $^3/_{20}$ Mol Äthyl-magnesium-bromid (3,6 g Magnesium und 17,0 g Bromäthyl) in 40—50 ccm Äther und 15,9 g Benzaldehyd. Zu den Versuchen 17—23 diente eine Grignard-Lösung aus $^1/_{10}$ Mol Isobutyl-magnesium-bromid (2,4 g Magnesium und 13,7 g Isobutylbromid) in 40 ccm Äther, sowie 10,0 g Benzaldehyd in 20—30 ccm Äther.

Die Erhitzungsdauer betrug stets — wenn nichts anderes angegeben — genau 60 Minuten.

Nr. 1. Zu der mit Eis–Kochsalz scharf gekühlten Grignard-Lösung wurde unter stetem Rühren die Ätherlösung des Aldehyds langsam zugetropft. Nachdem das Reaktionsgemisch 5 Stunden bei Raumtemperatur gestanden hatte, wurde 60 Min. zum lebhaften Sieden erhitzt und darauf mit Eis und verdünnter Salzsäure zersetzt. Aus dem Ätherauszug wurde der unverbrauchte Aldehyd mit Natriumbisulfitlösung entfernt; dann wurde mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet, und der Ätherrückstand der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen.

Nr. 2. Zunächst wie bei Nr. 1. Nachdem das Additionsprodukt 2 Stunden bei Raumtemperatur gestanden hatte, wurde der Äther im Vakuum abgesaugt und durch 40 ccm trockenes Benzol ersetzt. Darauf wurde 60 Min. zum Sieden erhitzt. Weitere Verarbeitung wie bei Nr. 1.

Nr. 3. Wie Vers. 2; nur wurden 40 ccm über Natrium destilliertes Toluol zugegeben. Es hinterblieb ein harziger, nicht destillierbarer Rückstand.

Nr. 4. In die lebhaft siedende Grignard-Lösung wurde unter beständigem Rühren die ätherische Aldehydlösung tropfenweise eingetragen (30 Min.). Darauf wurde weitere 30 Min. im Sieden erhalten.

Nr. 5. Wie Vers. 2. In die siedende Benzollösung des Ätherats der Organomagnesiumverbindung wurde der Aldehyd,

in 40 ccm Benzol gelöst, tropfenweise eingetragen. Dauer des Eintragens 30 Min.; die Lösung wurde weitere 30 Min. im lebhaften Sieden erhalten. Der Ätherauszug war grüngelb gefärbt; es hinterblieben 2,9 g undestillierbarer Rückstand.

Nr. 6. Wie Vers. 5; nur wurde über Natrium destilliertes Toluol verwendet, und der Aldehyd, in Toluol gelöst, zugegeben. Der Ätherauszug war stark grün gefärbt; es hinterblieben 2,5 g undestillierbarer Rückstand.

Nr. 7. Die Grignard-Lösung wurde tropfenweise (25 Min.) in die siedende Lösung des Benzaldehyds in 25 ccm Äther eingetragen, und die Lösung weitere 35 Min. im Sieden erhalten.

Nr. 8. Zu einem Gemisch von 3,6 g Magnesium und 15,9 g Benzaldehyd in 40 ccm siedendem Äther wurden tropfenweise 17,0 g Bromäthyl zugegeben und insgesamt 60 Min. im Sieden erhalten. Hierbei bildeten sich 4,1 g zähflüssige Nebenprodukte, die bei 15 mm zwischen 115—130° übergingen.

Nr. 9. Wie Vers. 2. Erhitzungsdauer 120 Min.

Nr. 10. Wie Vers. 9. Erhitzungsdauer insgesamt 10 Std. Der Ätherauszug war stark grün gefärbt. Nebenprodukte 1,4 g.

Nr. 11. Das Additionsprodukt von Äthyl-magnesium-bromid an Benzaldehyd blieb in ätherischer Lösung zunächst 12 Std. bei 8° stehen, dann wurde der Äther entfernt, durch Benzol ersetzt und 120 Min. zum Sieden erhitzt. Der Ätherauszug war gelbgrün gefärbt; harzartiger Rückstand 2,3 g.

Nr. 12. Grignard-Lösung aus 16,0 g Magnesium und 79,0 g Cyclohexylchlorid[1]) in 100 ccm Äther ($^2/_3$ Mol). Dazu kamen unter Kühlung mit Eis–Kochsalz 70,0 g Benzaldehyd in 70 ccm Äther. Das Reaktionsgemisch blieb unter fortwährendem Rühren $2^1/_2$ Stunden in der Kältemischung und $1^1/_2$ Stunden bei Raumtemperatur (13°) stehen. Darauf wurde mit Eis und Chlorammoniumlösung zersetzt und aufgearbeitet. Neben 7% Benzylalkohol entstanden 75 g Phenyl-cyclo-

[1]) Das Cyclohexylchlorid wurde unter Vereinfachung der üblichen Arbeitsweise — Erhitzen von Cyclohexanol mit rauchender Salzsäure im Druckrohr auf 100° [u. a. Krause, Ber. 57, 534 (1924)] mit guter Ausbeute dargestellt durch Erhitzen von Cyclohexanol mit Salzsäure am Rückflußkühler auf 110° unter beständigem Einleiten von Chlorwasserstoff. Sdp. 140—141°.

hexylcarbinol = 60 % d. Th. Rohschmp.[1]) 41°, nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther[2]) 50°. Oxydation zu Phenyl-cyclohexyl-keton, Schmelzpunkt aus Petroläther 51 bis 52°, Oxim[1]); Schmp. 157°.

Bleibt das Reaktionsgemisch unter den angegebenen Bedingungen länger als 5 Stunden stehen, so färbt sich der Äther allmählich zunehmend grün, und es entsteht ein Oxydations- und Kondensationsprodukt (vgl. Nr. 13).

Nr. 13. Zu einer Grignard-Lösung aus 9,6 g Magnesium und 47,4 g Cyclohexylchlorid in 70 ccm Äther (2/5 Mol) kamen in der Eiskälte tropfenweise 42,0 g Benzaldehyd in 40 ccm Äther. Das Reaktionsgemisch wurde 60 Min. zum Sieden erhitzt und aufgearbeitet wie bei Vers. 12. Im Kolben verblieb ein zäher, gelber Rückstand (4,2 g), der bei 11 mm bis 155° nicht überging. Durch Versetzen mit Äther wurde daraus ein fester Stoff erhalten, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als Dibenzal-cyclohexanon[3]) identifiziert wurde. Schmp. 117°, Mischschmelzpunkt mit Dibenzal-cyclohexanon aus Cyclohexanon und Benzaldehyd 117°.

0,1043 g, 0,0958 g gaben 0,3349 g, 0,3077 g CO_2 und 0,0592 g, 0,0538 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O$:		Gefunden:	
C	87,55	87,56	87,60 %
H	6,62	6,35	6,28 „ .

Dibenzal-cyclohexanon besitzt die auffällige Eigenschaft, sich durch Bromdampf leuchtend rot zu färben. In Lösungsmitteln ist die Färbung nicht deutlich erkennbar. Das zum Vergleich dargestellte Dicinnamalcyclohexanon[4]) wird durch Bromdämpfe sattgrün gefärbt. Da beide Stoffe mit Schwefelsäure, Überchlorsäure, Trichloressigsäure, Tetrachlor- und Tetrabromzinn, sowie Monochlorjod intensive Halochromie geben, stehen wir nicht an, diese Erscheinung auf eine durch Addition von Brom verur-

[1]) Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. **139**, 345 (1904); A. ch. [8] **10**, 539 (1907); Bl. [3] **33**, 79 (1905).

[2]) K. v. Auwers u. W. Treppmann, Ber. **48**, 1220 (1904).

[3]) P. Petrenko-Kritschenko u. E. Arzbascheff, Ber. **29**, 2051 (1896).

[4]) W. Borsche, Ber. **45**, 47 (1912).

sachte Halochromie zurückzuführen, zumal Fälle der Addition molekularen Broms an die Carbonylgruppe bekannt geworden sind.[1])

Nr. 14. Zu einer Lösung von $^1/_5$ Mol Cyclohexyl-magnesiumchlorid in 50 ccm Äther kamen 21,0 g Benzaldehyd in 20 ccm Äther. Nach $^1/_2$ stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wurden, nach Abdampfen des Äthers im Vakuum, 50 ccm Anisol zugegeben, 60 Min. zum Sieden erhitzt und aufgearbeitet wie bei Vers. 12. Das Dibenzal-cyclohexanon fand sich hier teilweise, mit anderen Nebenprodukten, in einer Fraktion, die bei 20 mm zwischen 190—230° überging, zum anderen Teil als Kolbenrückstand.

Nr. 15. Grignard-Lösung aus 3,6 g Magnesium, 18,0 g Cyclohexylchlorid und 40 ccm Äther. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Äther im Vakuum entfernt und durch 40 ccm Benzol ersetzt. In die siedende Benzollösung wurde tropfenweise der Aldehyd (15,9 g in 25 ccm Benzol) eingetragen und insgesamt 60 Min. im Sieden erhalten. Hierbei färbte sich die Lösung stark grün. Im Destillierkolben verblieb ein zäher, gelber Rückstand (8,7 g), der bis 170° bei 18 mm nicht überging. Daraus wurden durch Umkristallisieren aus Alkohol 3,4 g reines Dibenzal-cyclohexanon gewonnen.

Nr. 16. Grignard-Lösung aus 8,0 g Magnesium, 46,0 g Isobutylbromid und 70 ccm Äther ($^1/_3$ Mol); hinzu kamen unter Kühlung mit Kochsalz–Eis 35,0 g Benzaldehyd in 40 ccm Äther. Bereits während des Zutropfens entwich Isobutylen, dessen Entwicklung nach Entfernung der Kältemischung zunahm. Nachdem das Reaktionsgemisch 24 Stunden bei 8—10° gestanden hatte, wurde zersetzt und aufgearbeitet wie bei Versuch 1.

Nr. 17 bis Nr. 20. Die Bedingungen dieser Versuche entsprechen denen von Vers. 1, 2, 4, 5. Vers. 20. undestillierbarer Kolbenrückstand 0,9 g.

Nr. 21. Das Einwirkungsprodukt von 10 g Benzaldehyd auf $^1/_{10}$ Mol Isobutyl-magnesium-bromid in 65 ccm Äther, unter starker Kühlung dargestellt, blieb in verschlossenem Kolben

---

[1]) z. B. die Additionsverbindungen von Br_2 an Aceton [Maaß u. Mc. Intosh, Chem. Zentralbl. 1913, I, 695] und Kampher [Baeyer u. Villiger, Ber. 34, 2694 (1901)].

10 Tage bei 8—10° stehen; dann wurde mit Eis und Salzsäure zerlegt und aufgearbeitet.

Nr. 22 u. 23. Wie Vers. 21; nur wurde nach 10tägigem Stehen vor dem Zersetzen 60 Min. zum Sieden erhitzt. In beiden Versuchen hinterblieb eine beträchtliche Menge harzigen Rückstands; Vers. 22: 4,0 g = 46,5 %, Vers. 23: 4,1 g = 45,6 % der gesamten Reaktionsmasse.

II. Einwirkung von Cyclohexyl-magnesium-chlorid auf Benzophenon und Cyclohexyl-phenyl-keton.

1. Benzophenon.

a) Einwirkung in der Kälte. Grignard-Lösung aus 2,4 g Magnesium, 12,0 g Cyclohexylchlorid und 40 ccm Äther; dazu wurden unter Eiskühlung 14,4 g Benzophenon in 30 ccm Äther zugegeben. Der Äther färbte sich anfangs kirschrot, danach braun. Nach dem Zutropfen der Benzophenonlösung blieb das Reaktionsprodukt 45 Min. in der Kälte und 45 Min. bei Raumtemperatur (14°) stehen. Dann wurde mit Eis und Chlorammonium zersetzt und aufgearbeitet. Bei der fraktionierten Destillation im Vakuum ergab sich neben Benzhydrol eine Fraktion, aus der mittels Ligroin das tertiäre Diphenyl-cyclohexyl-carbinol von den schwerer löslichen Begleitern, Benzophenon und Benzhydrol, abgetrennt werden konnte. Schmelzpunkt aus Alkohol 70°, übereinstimmend mit der Angabe von Schmidlin und Escher.[1])

0,1026 g gaben 0,3221 g CO_2 und 0,0761 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{22}O$:		Gefunden:
C	85,65	85,62 %.
H	8,33	8,30 „ .

b) Erhitzen der Additionsverbindung in Äther. Zu einer Grignard-Lösung aus 3,6 g Magnesium und 18,0 g Cyclohexylchlorid in 40 ccm Äther ($^3/_{20}$ Mol) wurden unter Eiskühlung 22,0 g Benzophenon in 40 ccm Äther allmählich zugegeben. Darauf wurde 60 Min. zum Sieden erhitzt und wie oben aufgearbeitet. Bei der fraktionierten Vakuumdestillation wurden neben Benzhydrol 5,0 g tertiäres Carbinol isoliert, Schmelzpunkt aus Alkohol 70°.

[1]) Ber. 41, 449 (1908).

Auch beim Eintragen des Ketons in die siedende Grignard-Lösung wurde neben Benzhydrol das tertiäre Carbinol erhalten.

2. Cyclohexyl-phenyl-keton.

In eine Lösung von $^1/_{10}$ Mol Cyclohexyl-magnesium-chlorid in 40 ccm Äther wurden langsam 14,0 g Keton in 40 ccm Äther eingetragen. Darauf wurde 60 Min. zum Sieden erhitzt, mit Wasser und Ammonchlorid zersetzt und aufgearbeitet. Neben unverändertem Keton fanden sich 2,5 g Cyclohexyl-phenyl-carbinol und eine Fraktion, die bei 14 mm zwischen 209 bis 212° überging und in der Vorlage erstarrte (5,3 g). Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 83°, derbe Säulen. Mit einem aus Benzoesäure-äthylester und Cyclohexyl-magnesium-chlorid dargestellten Präparat[1]) ergab sich keine Schmelzpunktsdepression. Es handelt sich also um Dicyclohexyl-phenyl-carbinol. Mit konzentrierter Schwefelsäure, Überchlorsäure, Trichloressigsäure gibt das tertiäre Carbinol im Gegensatz zum Cyclohexyl-diphenyl-carbinol keine Halochromie.

0,1212 g gaben 0,3719 g CO_2 und 0,1135 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{28}O$:		Gefunden:
C	83,76	83,69 %
H	10,37	10,48 „ .

III. Einwirkung von Isobutyl-magnesium-bromid auf Benzophenon, Phenyl-isobutyl-keton und Pinakolin.

1. Benzophenon.

In eine Lösung von $^1/_{10}$ Mol Isobutyl-magnesium-bromid in 40 ccm Äther wurden 14,0 g Benzophenon in 25 ccm Äther unter Eiskühlung eingetragen. Hierbei färbte sich die Lösung zunächst rot, dann braun und ließ in lebhaftem Strom Isobutylen entweichen. Das Reaktionsgemisch blieb $2^1/_2$ Stunden in Eis und $3^1/_2$ Stunden bei Raumtemperatur (18°) stehen. Dann wurde mit Eis und Salzsäure zersetzt und aufgearbeitet. Neben unverändertem Keton wurde nur Benzhydrol aufgefunden, so daß eine quantitative Reduktion vorliegt.

---

[1]) Versuch von H. Jüsten.

2. Phenyl-isobutyl-keton.

Zu einer Grignard-Lösung von $^1/_{10}$ Mol Isobutyl-magnesium-bromid wurden unter Kühlung mit Eiswasser langsam 13,0 g Keton in 30 ccm Äther zugegeben. Das Reaktionsprodukt blieb $2^1/_2$ Stunden bei Raumtemperatur (13°) stehen und wurde wie üblich aufgearbeitet. Bei der fraktionierten Vakuumdestillation fand sich neben unverändertem Keton nur Phenyl-isobutyl-carbinol, $Sdp._{11}$ 118—120°. Dieses wurde mit Beckmannscher Mischung zum Keton oxydiert und durch dessen Oxim[1]) identifiziert, Schmelzpunkt aus Alkohol und Mischschmp. 73/74°. Das tertiäre Carbinol fand sich nicht vor.

3. Pinakolin.

a) Einwirkung in der Kälte. In eine Grignard-Lösung aus 5,7 g Magnesium, 33,0 g Isobutyl-bromid und 60 ccm Äther wurde unter Kühlung mit Kochsalz–Eis eine Lösung von 20,0 g Pinakolin in 25 ccm Äther tropfenweise eingetragen. Das Reaktionsprodukt blieb $2^1/_2$ Stunden in der Kältemischung stehen, wurde ebenfalls in der Kälte zersetzt und wie üblich aufgearbeitet. Neben einer hohen Fraktion (tert. Carbinol und dessen Wasserabspaltungsprodukt) fanden sich 5,8 g Pinakolinalkohol, der durch das Phenylurethan[2]) identifiziert wurde; Schmelzpunkt aus Petroläther 77—78°. Die Reduktion betrug $66\,\%$ = $29\,\%$ des Pinakolins.

b) Erhitzen der Additionsverbindung in Äther. Zu einer Lösung von $^1/_{10}$ Mol Isobutyl-magnesium-bromid in 40 ccm Äther kamen unter starker Kühlung 8,0 g Pinakolin in 10 ccm Äther. Die Gasentwicklung begann, sobald der Kolben aus dem Kältegemisch entfernt wurde, und wurde beim Erwärmen des Äthers sehr lebhaft. Das Isobutylen wurde in Brom aufgefangen und identifiziert. Das Reaktionsgemisch wurde so lange zum Sieden erhitzt, bis kein Gas mehr entwich (2 Stunden). Ausbeute an Pinakolinalkohol $72\,\%$ = $29\,\%$ des Pinakolins.[3])

---

[1]) Claus, dies. Journ. **46**, 490 (1892).

[2]) Delacre, Bl. [4] **1**, 460 (1907); Leroide, A. ch. [9] **16**, 362 (1921).

[3]) Das Additionsprodukt von Propyl-magnesiumchlorid an Pinakolin liefert nach 8stündigem Erhitzen in Äther 20% des Pinakolins als Pinakolinalkohol. J. Leroide, A. ch. [9] **16**, 362 (1921); Chem. Zentralbl. **1922**, I, 1334.

c) Pinakolin in das siedende Grignard-Reagens eingetragen. Mengenverhältnisse wie bei b). Das Keton wurde tropfenweise in die siedende Grignard-Lösung eingetragen, und das Reaktionsgemisch 2 Stunden im Sieden erhalten. Reduktion zu Pinakolinalkohol 73% = 36% des Pinakolins.

IV. Umsatz von $C_6H_5.CH=O\ldots Mg\langle^{C_2H_5}_{Br}$ mit Benzoylchlorid.

Zu der Lösung von $^1/_{10}$ Mol Äthyl-magnesium-bromid in 50 ccm Äther wurden 10,0 g Benzaldehyd in 25 ccm Äther und nach Vollzug der Addition 14,0 g Benzoylchlorid ($^1/_{10}$ Mol) in 25 ccm Äther unter Kühlung tropfenweise zugegeben. Darauf wurde 1 Stunde zum Sieden erhitzt und mit Eiswasser und einigen Tropfen Salzsäure zersetzt. Neben unverändertem Benzaldehyd wurden bei der Vakuumdestillation 11,6 g Benzoat des Äthyl-phenylcarbinols, Sdp.$_{12}$ 183,5—184,5°, erhalten. Ausbeute: 51% d. Th.

0,1897 g gaben 0,5559 g CO_2 und 0,1133 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2$:		Gefunden:
C	79,96	79,92%
H	6,72	6,68%.

Die Verseifung des Esters ergab einerseits Benzoesäure (Schmelzpunkt, aus Wasser, 121°) und Äthylphenylcarbinol, welches nach Oxydation zu Äthyl-phenyl-keton durch dessen Semicarbazon[1]) identifiziert wurde; Schmelzpunkt aus Alkohol und Mischschmp. 175°.

Bonn, im Juli 1924.

---

[1]) Schorigin, Ber. 41, 2722 (1908).

Untersuchungen auf dem Grenzgebiet zwischen Isomerie und Polymorphie. IV.

Von

Paul Pfeiffer.

(Experimentell bearbeitet von **E. Kalckbrenner** und **H. Behr** †.)

(Eingegangen am 28. November 1924.)

Wir teilen die chemischen Stoffe, welche gleiche Zusammensetzung, aber verschiedene Eigenschaften haben, in zwei große Gruppen ein, in isomere und polymorphe Stoffe. Isomer nennen wir Stoffe gleicher Zusammensetzung dann, wenn sich ihre voneinander getrennten Moleküle als verschiedenartig erweisen, wenn sich also die Verschiedenheiten nicht nur in den Krystallen, sondern auch in den Schmelzen oder in den Lösungen, bzw. im Gaszustand nachweisen lassen. Polymorphie liegt bei den Stoffen gleicher Zusammensetzung stets dann vor, wenn ihre unterschiedlichen Eigenschaften nur in den Krystallen auftreten, aber völlig verschwinden, sobald wir die Stoffe auflösen, schmelzen oder verdampfen.

Über die Ursache der Isomerieerscheinungen sind wir weitgehend orientiert. Wir wissen, daß sie entweder darauf beruht, daß das Molekulargewicht der Isomeren ein verschiedenes ist (Polymerie) oder aber darauf, daß sich in Molekülen gleichen Gewichts die Atome auf verschiedenartige Weise gegenseitig binden, bzw. räumlich gruppieren (Isomerie im engeren Sinne, mit den Unterabteilungen Strukturisomerie und Stereoisomerie).

Seitdem uns von Laue ein Mittel an die Hand gegeben hat, um die Strukturen der Krystalle eindeutig festzulegen, erhalten wir auch nach und nach Klarheit über den Polymorphismus.[1]) Wir wissen heute, daß er durch ganz ver-

[1]) Zur Natur des Polymorphismus siehe vor allen auch die Arbeiten von K. Schaum und seinen Mitarbeitern [Z. f. anorg. Chem. **120**, 241 (1922); **132**, 77, 90 (1924)].

schiedenartige Ursachen bedingt sein kann; es beginnen sich zwei Klassen herauszuschälen, die der Polymerie und der eigentlichen Isomerie an die Seite zu stellen sind.

Vor kurzem konnte H. Mark[1]) zeigen, daß von den beiden Modifikationen des Tetrabrommethans die unterhalb von 46,91° beständige monoklin-prismatische Form dimere Moleküle $(CBr_4)_2$, die oberhalb dieser Temperatur stabile kubische Form aber die einfachen Moleküle CBr_4 als Bausteine enthält. Dieser Fall von Polymorphie entspricht also weitgehend der Polymerie.[2]) Es läßt sich schon heute voraussehen, daß es auf die Dauer unmöglich sein wird, beide Erscheinungen scharf zu trennen. Vielfach wird es nur eine Frage der geschickten Wahl von Lösungsmittel und Temperatur sein, daß es gelingt, die in den Gitterpunkten vorhandenen polymeren Moleküle aus den Krystallen ohne Zerfall in die Einzelmoleküle herauszuschälen. Die Krystallpolymerie wird sich als ein Grenzfall der eigentlichen Polymerie erweisen.

Bei einer zweiten Gruppe polymorpher Stoffe ordnen sich in den einzelnen Modifikationen Moleküle oder Radikale gleicher Molekular- bzw. Radikalgröße und gleicher Struktur (im Sinne der üblichen Struktur- und Stereoformeln) in verschiedenartiger Weise in Krystallgitter ein. Völlig identisch können aber die Moleküle dieser polymorphen Formen auch nicht sein. Die chemischen Kräfte (Nebenvalenzkräfte), welche in den Krystallen die Moleküle aneinander ketten, müssen in diesen geringere oder größere Verschiebungen der gegenseitigen Lage der Atome bedingen, die natürlich in den polymorphen Formen nicht gleich ausfallen können. Es sind also die Moleküle polymorpher Formen der zweiten Art in Wirklichkeit isomer zueinander und es lassen sich Fälle voraussehen, in denen die feinen Bauunterschiede der Moleküle polymorpher Formen, die sich allerdings nicht durch unsere üblichen Struktur- und Raumformeln wiedergeben lassen, beim Auflösen

---

[1]) H. Mark, Ber. 57, 1820 (1924).

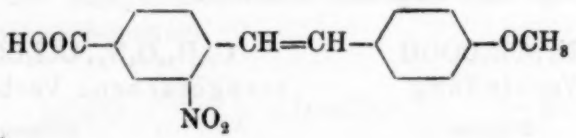
[2]) Vgl. hierzu die wichtigen Arbeiten von K. Schaum über den Polymorphismus des Benzophenons [Chem.-Ztg. 34, 415 (1910); 38, 257 (1914); Chem. Zentralbl. 1915, I, 243; Ann. Chem. 308, 18 (1899); 411, 161 (1916)], in denen er zu dem Schluß kommt, daß die metastabile β-Form wahrscheinlich polymere Benzophenonmoleküle enthält.

oder Schmelzen der Verbindungen wenigstens vorübergehend erhalten bleiben. Dann hätten wir es wieder mit charakteristischen Übergängen zwischen Isomerie und Polymorphie zu tun.

Unsere eigenen Untersuchungen auf dem Grenzgebiete zwischen Isomerie und Polymorphie sind im wesentlichen präparativer Natur. Eine restlose Aufklärung der beobachteten Tatsachen wird sich wohl erst geben lassen, wenn auch auf diesem Gebiete die Laue-Methodik eingreift.

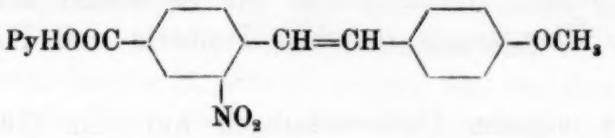
Die von uns dargestellten Übergangsverbindungen zwischen isomeren und polymorphen Formen gehören der Nitrostilbenreihe an. Wie ich schon in mehreren Arbeiten[1]) gezeigt habe, treten die Derivate des o- und p-Nitrostilbens in zahlreichen Fällen in zwei farbverschiedenen Formen auf, meist einer gelben und einer orangefarbenen. Diese Formen sind im allgemeinen leicht ineinander überzuführen; vor allem aber geben sie stets identische Lösungen, so daß sie nur in krystallisiertem Zustande existenzfähig sind. Wir müssen sie daher, entsprechend der üblichen Definition, als polymorphe Modifikationen bezeichnen. Mit dieser Zuordnung verträgt sich aber schlecht die Tatsache, daß es in einem Falle möglich gewesen ist, eindeutige reversible Beziehungen zwischen den farbverschiedenen Formen zweier verschiedener Verbindungen herzustellen. Damit nähern sich unsere farbverschiedenen Formen echten chemischen Isomeren, so daß sie in der Tat zwischen Isomerie- und Polymorphieerscheinungen vermitteln.

Dieser eigenartige Polymorphiefall wurde bei der Nitromethoxystilbencarbonsäure:

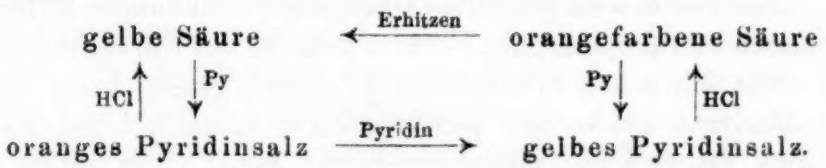


[1]) Ber. **48**, 1777 (1915); **49**, 2426 (1916); **51**, 554 (1918); vgl. hierzu vor allem auch A. Hantzsch, Über Chromoisomerie und verwandte Erscheinungen, z. B. Ber. **39**, 1084, 3072, 3080, 4153 (1906); **40**, 1523 (1907); **42**, 68, 966 (1909); **43**, 1651, 1662, 2512, 2516 (1910); **44**, 1783, 2001 (1911); **45**, 360 (1912); **46**, 682 (1913); **48**, 785, 797, 1332, 1338 (1915); **49**, 234 (1916); **50**, 1204 (1917).

und ihrem Pyridinsalz:

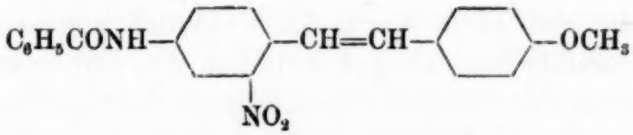


beobachtet. Beide Verbindungen treten in zwei farbverschiedenen Formen auf, einer gelben und einer orangefarbenen, zwischen denen die folgenden experimentellen Beziehungen bestehen:

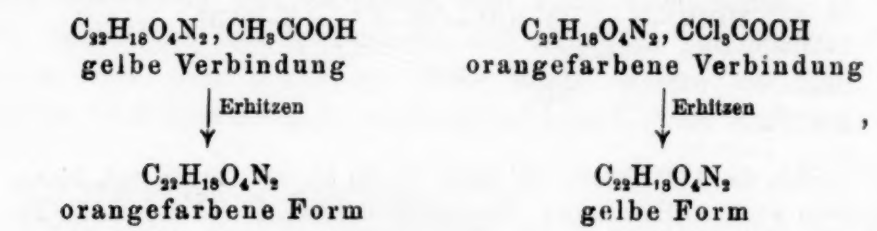


Das orangefarbene Pyridinsalz gehört also eindeutig zur gelben Säure und das gelbe Pyridinsalz ebenso eindeutig zur orangefarbenen Säure.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem Nitrobenzoylamino-methoxystilben:



und seinen Additionsprodukten. Auch diese Verbindung existiert in einer gelben und einer orangen Form, außerdem leiten sich von ihr eine gelbe Verbindung mit Essigsäure und eine orangefarbene mit Trichloressigsäure ab; ihre gegenseitigen Beziehungen zeigt das folgende Schema:



nach welchem die gelbe Essigsäureverbindung zum orangefarbenen Benzoylaminokörper und die orangefarbene Trichloressigsäureverbindung zum gelben Benzoylaminokörper gehört.

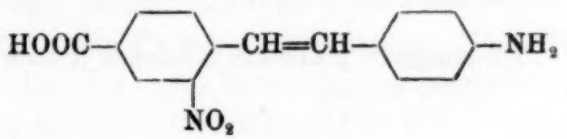
Eine Deutung dieser Erscheinungen im Sinne der üblichen Struktur- und Stereochemie ist ausgeschlossen.[1])

In den früheren Arbeiten wurde auch schon die Frage geprüft, welche Bedingungen erfüllt sein müssen, damit bei Nitrostilbenen überhaupt Farbendimorphismus auftritt. Eine notwendige Bedingung ist jedenfalls das Vorhandensein auxochromer Gruppen.

In allen bisher beschriebenen Verbindungen, die Farbendimorphismus zeigen, sind Oxy- oder Methoxygruppen vorhanden; werden diese aus den Molekülen entfernt, bzw. unwirksam gemacht (die OH-Gruppen durch Acetylieren oder Benzoylieren), so verschwindet auch der Dimorphismus.[2]) Diese Bedingung ist aber nicht ausreichend, denn nicht alle Oxy- und Methoxynitrostilbene zeigen das gewünschte Verhalten. Maßgebend ist vor allem noch die gegenseitige Stellung der Substituenten im Stilbenmolekül (ein m-ständiges Methoxyl ist stets unwirksam). Doch hält es sehr schwer, hier scharfe Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, da die Stabilitätsverhältnisse der farbverschiedenen Formen von Fall zu Fall so stark wechseln, daß es oft einem glücklichen Zufall zuzuschreiben ist, wenn ihre Isolierung überhaupt gelingt.

Wie wenig man auf diesem Gebiete voraussagen kann, merkten wir, als es sich für uns darum handelte, nachzuweisen, daß außer der auxochromen Oxy- und Methoxygruppe auch die auxochrome Aminogruppe in einem Nitrostilbenmolekül Farbendimorphismus zum Vorschein bringen kann. Erst die Durcharbeitung eines großen experimentellen Materials führte schließlich zum Ziel.

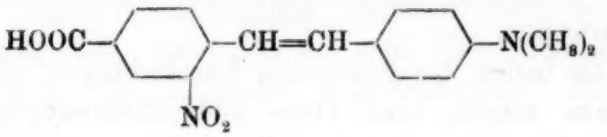
Von den zahlreichen Verbindungen, die sich um die Nitroaminostilbencarbonsäure



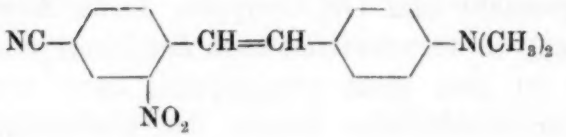
[1]) Zur weiteren Klärung der Frage ist beabsichtigt, Molekulargewichte gelöster Stilbene unter möglichst verschiedenartigen Bedingungen der Temperatur und des Lösungsmittels auszuführen, um so festzustellen, ob Anzeichen für Polymerie bestehen.

[2]) Die Verbindungen bleiben dabei farbig.

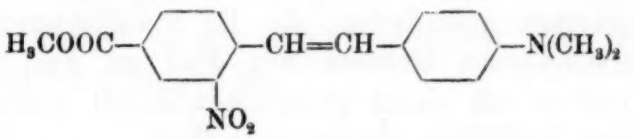
gruppieren, konnten weder die Aminosäure selbst und ihr Ammoniumsalz, noch ihr Methyl- und Äthylester, ihr Acetyl- und Benzoylderivat, ihr Nitril und dessen Acetyl und Benzoylderivat in zwei verschiedenfarbigen Formen erhalten werden. Auch die entsprechende Dimethylaminosäure:



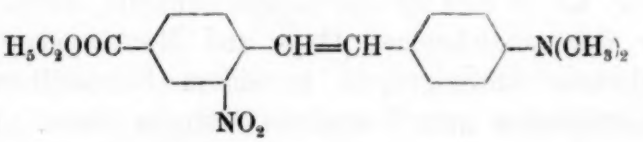
und ihr Nitril:



existieren nur in einer einzigen Form; dagegen ließ sich sowohl der Methylester:



wie auch der Äthylester:



in zwei verschiedenfarbigen Formen fassen. Wie die folgenden Angaben zeigen:

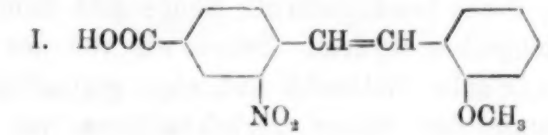
Methylester	{ orangefarbene Blättchen bordeauxrote Blättchen
Äthylester	{ messinggelb glänzende Blättchen (Pulver braunorange) violette Nadeln

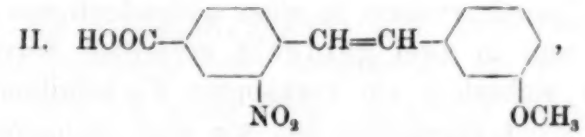
existiert jedesmal eine orangefarbene und eine tieferfarbige Form, die beim Methylester bordeauxrot, beim Äthylester violett gefärbt ist.

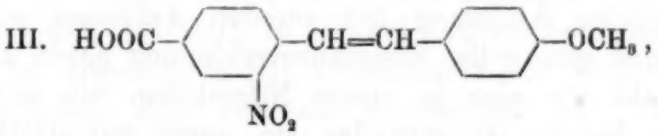
Damit ist der Nachweis von der Bedeutung der auxochromen Dimethylaminogruppe für den Farbendimorphismus in

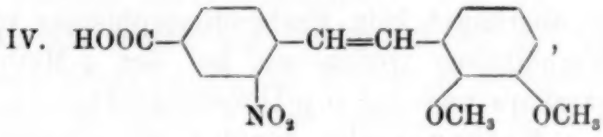
der Nitrostilbenreihe erbracht; sie stellt sich ganz dem Hydroxyl und Methoxyl an die Seite.

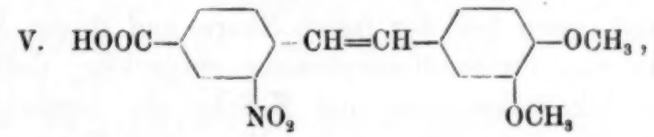
Unsere weiteren Versuche beschäftigten sich im wesentlichen mit der Untersuchung der folgenden 6 Nitromethoxystilbencarbonsäuren und ihrer Derivate:

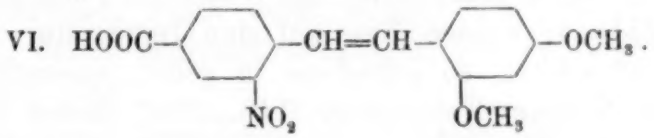












Von diesen Säuren zeigt die m-Methoxyverbindung weder als freie Säure, noch in Form eines Derivats irgendeine Andeutung von Farbendimorphismus. Ebensowenig gelang es in der Reihe der o,m-Dimethoxyverbindungen (bei der Säure selbst, ihrem Methylester, ihrem Nitril und ihren Alkalisalzen) verschiedenfarbige Formen aufzufinden.

Bei der m,p-Dimethoxysäure und ihren Derivaten konstatieren wir folgendes: Das Nitril der Reihe, der Methyl- und Äthylester, wie auch das Kaliumsalz existieren nur in je einer Form. Die Säure selbst krystallisiert aus Eisessig in gold-

gelben, essigsäurehaltigen Nädelchen, die beim Erhitzen in die orangerote, freie Säure übergehen, die ihrerseits an der Luft ein Molekül Wasser aufnimmt, unter Bildung eines goldgelben Hydrats. Erhitzt man die orangerote Säure längere Zeit im Vakuum auf 120°, so färbt sie sich ohne Gewichtsänderung braun; diese braungefärbte Säure gibt dann an der Luft ein bräunlichgelbes Hydrat. Sehen wir von der braunen Säure ab, deren Farbe vielleicht auf eine geringfügige Zersetzung der orangeroten Säure zurückzuführen ist, so tritt also die m,p-Dimethoxysäure in einer addendenfreien orangeroten Form und in zwei goldgelb gefärbten Solvaten auf. Es liegt hier sicherlich ein verkappter Farbendimorphismus vor, da nicht recht einzusehen ist, wie eine orangerote Säure ohne jegliche Änderung des inneren Aufbaues ein gelbes Hydrat und eine gelbe Essigsäureverbindung geben kann.

Sobald wir also in einem Nitrostilben ein m-ständiges Methoxyl haben, ist entweder ein durch Solvatbildung verkappter oder überhaupt kein Farbendimorphismus vorhanden. Günstigere Verhältnisse treffen wir bei der o-Methoxysäure, der p-Methoxysäure und der o,p-Dimethoxysäure an.

In der o-Methoxyreihe konnten wir allerdings weder beim Nitril, noch bei der freien Säure und ihrem Äthylester Anzeichen von Farbendimorphismus entdecken; dafür zeigen aber die Alkalisalze (Na- und K-Salz) ein bemerkenswertes Verhalten. Sie krystallisieren aus Wasser in Form grünstichig gelber Hydrate; werden diese auf eine Temperatur von höchstens 140° erhitzt, so gehen sie in gelbe, wasserfreie Salze über. Bei höherer Temperatur (140—200°) färben sich diese wasserfreien gelben Salze schön orangefarben, ohne daß mit dieser Farbenänderung eine wesentliche Gewichtsverminderung verbunden wäre. Beim Abkühlen im Exsiccator behalten die orangefarbenen Salze ihre Farbe im wesentlichen bei, sie blaßt nur etwas ab. Bei Feuchtigkeitszutritt entstehen wieder grünstichig gelbe Hydrate. Die Alkalisalze der o-Methoxysäure zeigen also, im Gegensatz zur Säure selbst und im Gegensatz zu den Alkalisalzen der m-Methoxysäure, einen ausgesprochenen Farbendimorphismus, der sich ohne Schwierigkeiten nachweisen läßt:

$(C_{16}H_{12}O_5N)Na, 3H_2O$	$(C_{16}H_{12}O_5N)K, H_2O$
grünstichig gelb	grünstichig gelb
↓ bis 140°	↓ bis 140°
$(C_{16}H_{12}O_5N)Na$	$(C_{16}H_{12}O_5N)K$
gelb	gelb
↓ 140—200°	↓ 140—200°
$(C_{16}H_{12}O_5N)Na$	$(C_{16}H_{12}O_5N)K$
tieforangefarben	orangefarben

Bei der p-Methoxysäure und ihren Derivaten ist der Farbendimorphismus viel verbreiteter als bei der isomeren o-Säure. Wie ich schon früher mitgeteilt habe, treten in der p-Reihe die Säure selbst, ihr Pyridinsalz, ihr Methyl- und Äthylester und das Nitril in je zwei farbverschiedenen Formen auf, die im allgemeinen gut krystallisiert sind (siehe auch die Angaben weiter ober über die Beziehungen der Säureformen zu den Formen des Pyridinsalzes). Für die Alkalisalze der Reihe, die von neuem untersucht wurden, gilt folgendes: Das Kaliumsalz krystallisiert aus Wasser in orangefarbenen Blättchen, die 2 Moleküle Wasser enthalten. Beim Erhitzen verliert das Salz seinen Wassergehalt, ohne daß eine wesentliche Farbenänderung erfolgt. Die Farbe wird zwischen 140 und 200° nur etwas tiefer.

Vom Natriumsalz der p-Methoxysäure existieren außer der wasserfreien Form nicht weniger als fünf verschiedene Hydrate, deren Bildungsbedingungen im Versuchsteil genau beschrieben sind:

Nonahydrat: bronzebraun	Pentahydrat: citronengelb
Heptahydrat: grüngelb	Dihydrat: orangegelb
Monohydrat: kanariengelb.	

Die tiefste Farbe (bronzebraun) besitzt das Nonahydrat, die übrigen Hydrate sind grüngelb bis orangegelb gefärbt. Das sehr labile bronzebraune Nonahydrat verwittert bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich schnell zu dem grüngelben Heptahydrat, das seinerseits ganz allmählich in das orangegelbe Dihydrat übergeht, welches auch durch Krystallisation aus wäßriger Lösung gewonnen werden kann. Die beiden übrigen Hydrate, das Pentahydrat und das Monohydrat, sind

nur aus wäßriger Lösung erhalten worden. Erhitzt man die Hydrate, so gehen sie sämtlich in wasserfreies orangefarbenes Salz über, dessen Farbe sich etwas nach braunorange vertieft, wenn die Temperatur bis 200° steigt.

Die o,p-Dimethoxysäure und ihre Derivate gleichen in ihrem Verhalten bald den Verbindungen der o-, bald denen der p-Reihe. So schließen sich die Alkalisalze der o,p-Säure ganz denen der o-Säure an. Das Natriumsalz der o,p-Säure gibt ein kanariengelbes Monohydrat, das beim vorsichtigen Erhitzen in ein ebenfalls kanariengelbes wasserfreies Salz übergeht. Die Farbe dieses wasserfreien Salzes vertieft sich beim Erhitzen bis 140° etwas und geht dann beim Erhitzen bis 180° in schön Orangerot über. Das orangerote Natriumsalz ist völlig stabil; man kann es in geschlossenem Gefäß monatelang aufbewahren, ohne daß etwa eine Rückbildung des gelben Salzes eintritt. An der Luft nimmt das orangerote Salz wieder 1 Mol. Wasser auf; dabei entsteht eine goldgelbe Verbindung[1]), die beim Umkrystallisieren aus Wasser wieder kanariengelb wird.

Das Kaliumsalz der o,p-Dimethoxysäure verhält sich ganz analog; auch hier existiert eine wasserfreie kanariengelbe und eine wasserfreie orangerote Form:

$(C_{17}H_{14}O_6N)Na, H_2O$	$(C_{17}H_{14}O_6N)K, H_2O$
kanariengelb	kanariengelb
↓ 115°	↓ 115°
$(C_{17}H_{14}O_6N)Na$	$(C_{17}H_{14}O_6N)K$
kanariengelb	kanariengelb
↓ 180°	↓ 180°
$(C_{17}H_{14}O_6N)Na$	$(C_{17}H_{14}O_6N)K$
orangerot	orangerot.

Die o,p-Dimethoxysäure selbst gleicht weitgehend der p-Säure. Sie scheidet sich aus Alkohol und Eisessig in gelben

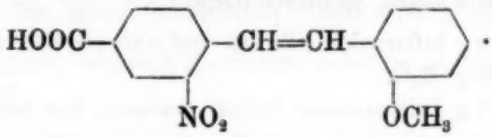
[1]) In dieser goldgelben Verbindung liegt wohl kein besonderes Hydrat vor; bei vorsichtigem Erhitzen verliert sie ihren Wassergehalt ohne irgendwelche Farbenänderung. Daß sie etwas tieferfarbig als das ursprüngliche kanariengelbe Hydrat ist, wird vielleicht durch einen geringen Gehalt an orangerotem wasserfreiem Salz bedingt.

Krystallen aus, die $^1/_2$ Mol. Alkohol bzw. 1 Mol. Essigsäure enthalten. Werden diese Solvate erhitzt, so hinterbleibt die freie Säure, aber, je nach dem angewandten Solvat, in einer orangefarbenen Form (aus der Alkoholverbindung) oder in einer orangeroten Form (aus der Essigsäureverbindung). Auch das Pyridinsalz der Säure tritt in zwei Formen auf, einer goldgelben und einer orangefarbenen. Leider gelang es hier nicht, die Pyridinsalzformen eindeutig den Säureformen zuzuordnen, wie es bei den entsprechenden Verbindungen der p-Methoxyreihe möglich gewesen ist (vgl. weiter oben).

Alle Versuche, das Nitril der Reihe und den Methyl- und Äthylester der Säure ebenfalls in je zwei Formen zu fassen, verliefen, entsprechend dem Verhalten der analogen o-Methoxyverbindungen, ergebnislos. In der p-Methoxyreihe aber kann man die farbverschiedenen Formen des Nitrils und des Esters leicht isolieren (vgl. weiter oben).

Versuchsteil.[1])

1. 2-Nitro-2′-methoxystilben-4-carbonsäure,



Die Säure selbst ist schon von Pfeiffer und Klinkert[2]) beschrieben worden.

Natriumsalz, $(C_{16}H_{12}O_5N)Na$.

Erhalten durch Verseifen des Nitrils der Reihe, dargestellt von Pfeiffer und Braude[3]), in alkoholischer Lösung mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei Wasserbadtemperatur. Das umkrystallisierte, lufttrockene Natriumsalz enthält 3 Mol. Wasser; es bildet grünstichig gelbe Krystalle. Beim Erhitzen bis 115° verliert es seinen gesamten Wassergehalt, ohne daß eine wesentliche Farbänderung eintritt. Bei höherer Temperatur (140—200°) geht die Farbe in Tieforange über. Kühlt man nun im Exsiccator ab, so bleibt die Farbvertiefung

[1]) Die Verbindungen unter 1—9 sind von Herrn Kalckbrenner, die unter 10 und 11 von Herrn Behr dargestellt worden.

[2]) Ber. 49, 2431 (1916). [3]) Ber. 48, 1803 (1915).

im wesentlichen bestehen[1]); an der Luft wird nicht ganz 1 Mol. Wasser aufgenommen, wobei die Farbe wieder in grünstichiggelb umschlägt.

0,2465 g lufttrockene Subst. gaben bis 115° 0,0375 g H_2O ab.
Ber. für Trihydrat 14,40; Gef. 15,21 % H_2O.

0,2088 g wasserfreie, bis auf 200° erhitzte (rotstichigorange) Subst. nahmen an der Luft zu um 0,0078 g.
Ber. für Bildung von Monohydrat 5,61; Gef. 3,74 % Zunahme.

0,1139 g (wasserfrei) gaben 0,0244 g Na_2SO_4.

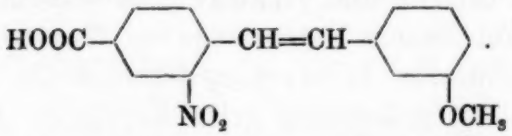
Berechnet für $(C_{16}H_{12}O_5N)Na$:		Gefunden:
Na	7,16	6,94 %.

Kaliumsalz, $(C_{16}H_{12}O_5N)K$.

Darstellung vgl. bei Pfeiffer und Klinkert.[2]) Das lufttrockene Kaliumsalz enthält 1 Mol. H_2O; es bildet grünstichiggelbe Krystalle. Beim Erhitzen bis 140° verlieren die Krystalle ihren Wassergehalt, wobei sie rein gelb werden. Bei noch höherer Temperatur färbt sich das Salz orange.[3]) Läßt man es dann an der Luft liegen, so nimmt es fast 2 Mol. Wasser auf und wird wieder grünstichiggelb.

1. 0,2239 g lufttrockene Subst. verloren bis 140° (Gewichtskonstanz) 0,0109 g H_2O.
2. 0,0927 g lufttrockene Subst. verloren bis 140° 0,0049 g H_2O.
   Ber. für Monohydrat 5,07; Gef. 1. 4,86, 2 5,28 % H_2O.
3. 0,0445 g wasserfreie, auf 200° erhitzte Subst. nahmen an der Luft zu um 0,0043 g.
   Ber. für Aufnahme von $2H_2O$ 10,68; Gef. 9,66 % Zunahme.

2. 2-Nitro-3'-methoxystilben-4-carbonsäure,



Die Säure selbst, wie auch ihr Kalium- und Natriumsalz, sind schon von Pfeiffer und Klinkert[4]) dargestellt worden.

---

[1]) Sie geht von Tieforange in Orange über.

[2]) Ber. 49, 2432 (1916).

[3]) Es bleibt dann auch bei gewöhnlicher Temperatur orangefarben, blaßt nur etwas ab.

[4]) Ber. 49, 2434 (1916).

Wir haben die beiden Salze — in Abänderung der Pfeiffer-Klinkertschen Vorschrift — mit heißer, wäßrig-alkoholischer Natronlauge (0,5 g Säure, 5 g NaOH, 35 ccm Alkohol, 25 ccm Wasser) dargestellt. Unsere orangegelb gefärbten Salze enthielten beide im lufttrockenen Zustande nicht ganz 1 Mol. Wasser, welches beim Erhitzen bis 140° ohne wesentliche Farbänderung abgegeben wurde; eine solche trat auch beim weiteren Erwärmen bis auf 200° nicht ein. An der Luft nahmen die erhitzten, wasserfreien Salze nur einen Bruchteil ihres ursprünglichen Wassergehaltes wieder auf.

Natriumsalz, $(C_{16}H_{12}O_5N)Na$.

0,0564 g lufttrockene Subst. verloren beim Erhitzen 0,0024 g H_2O.

Ber. für Monohydrat 5,31; Gef. 4,25% H_2O.

0,0540 g erhitzte, wasserfreie Subst. nahmen an der Luft 0,0006 g = 1,11% H_2O auf.

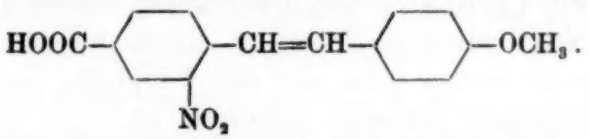
Kaliumsalz, $(C_{16}H_{12}O_5N)K$.

0,1150 g lufttrockene Subst. verloren beim Erhitzen 0,0050 g an Gewicht.

Ber. für Monohydrat 5,07; Gef. 4,34% H_2O.

0,1100 g erhitzte, wasserfreie Subst. nahmen an der Luft 0,0024 g = 2,18% H_2O auf.

3. 2-Nitro-4′-methoxystilben-4-carbonsäure,



Die Darstellung der Säure siehe bei P. Pfeiffer [Ber. **48**, 1801 (1915)]. Dort sind auch das Natrium- und Kaliumsalz beschrieben; sie wurden jetzt eingehender untersucht.

Natriumsalz, $(C_{16}H_{12}O_5N)Na$.

Von diesem Salz leitet sich ein Nonahydrat, Heptahydrat, Pentahydrat, Dihydrat und Monohydrat ab, die der Reihe nach beschrieben werden sollen. Das von Pfeiffer angegebene Hexahydrat haben wir nicht wieder auffinden können.

a) Nonahydrat. Dieses Hydrat ist neu; man erhält es auf folgende Weise: Eine bei Siedetemperatur gesättigte,

wäßrige Lösung des Natriumsalzes wird schnell in einer guten Kältemischung abgeschreckt, wobei darauf zu achten ist, daß die Flüssigkeit nicht gefriert. Es scheiden sich glänzende, bronzebraune Schuppen aus, die sofort auf eine gutgekühlte Tonplatte gebracht werden. Sobald sich der größte Teil der Mutterlauge eingesogen hat, wird die Tonplatte gewechselt. Nach kurzer Zeit läßt sich das Hydrat fast völlig trocken in ganz dünnen Blättchen abheben, die dann vorsichtig zwischen kaltem Filtrierpapier abgepreßt werden. Man darf hierbei nicht zu stark drücken, da sonst das nächstniedere grüngelbe Hydrat entsteht.

Die Analyse des bronzebraunen Hydrats muß schnell durchgeführt werden, bevor die Umwandlung in das grüngelbe Hydrat eingesetzt hat.

1. 0,3910 g verloren bei 100° 0,1320 g H_2O.
2. 0,3368 g „ bei 100° 0,1163 g H_2O.
3. 0,1806 g „ bei 100° 0,0568 g H_2O.

Ber. für Nonahydrat 33,52% H_2O.

Gef. 1. 33,68; 2. 34,53; 3. 31,45, also im Mittel 33,22% H_2O.

Bei der Probe 3 wurde noch besonders festgestellt, daß das Salz bei etwa $-3°$ an freier Luft unter Verlust von zwei Molekülen Wasser zunächst in das grüngelbe Heptahydrat übergeht, welches dann seinerseits beim Erhitzen auf 100° das wasserfreie Salz liefert.

b) Heptahydrat. Zur Darstellung dieses Hydrats läßt man das Nonahydrat so lange in einem offenen Gefäße bei -5 bis $-3°$ stehen (oder auf der Tonplatte liegen), bis die Farbe gleichmäßig grüngelb geworden ist.

1. 0,0739 g verloren bei 100° 0,0208 g H_2O.
2. 0,1108 g „ bei 100° 0,0332 g H_2O.
3. 0,1714 g „ bei 100° 0,0476 g H_2O.

Ber. für Heptahydrat 28,17% H_2O.

Gef. 1. 28,15; 2. 29,96; 3. 27,77, im Mittel 28,63% H_2O.

c) Pentahydrat. Läßt man eine bei gewöhnlicher Temperatur (15—20°) gesättigte Lösung des Natriumsalzes in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur langsam verdunsten, so krystallisiert das Pentahydrat in citronengelben, langen Nadeln aus. Es ist eine recht stabile Verbindung, die sich an der Luft tagelang unverändert hält; erst nach 14 Tagen wurde eine ge-

ringe Gewichtsabnahme beobachtet. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur bleibt braunrotes, wasserfreies Salz zurück.

1. 0,1080 g gaben beim Erhitzen einen Gewichtsverlust von 0,0243 g H_2O.
2. 0,0622 g gaben beim Erhitzen einen Gewichtsverlust von 0,0144 g H_2O.

Ber. für Pentahydrat 21,90; Gef. 1. 22,50; 2. 23,15% H_2O.

d) Dihydrat. Dieses Hydrat wurde nach dem von P. Pfeiffer angegebenen Verfahren — langsames Erkaltenlassen einer heißgesättigten, wäßrigen Lösung des Natriumsalzes — erhalten. Es bildet ein orangegelbes, krystallinisches Pulver, welches sich an der Luft wochenlang unverändert hält; es tritt weder eine Farben- noch eine Gewichtsänderung ein. Erhitzt man das Salz auf höhere Temperatur, so wird der gesamte Wassergehalt abgegeben und es bleibt braunoranges, wasserfreies Salz zurück, welches an der Luft nur eine geringe Menge Wasser aufnimmt (0,8%); hierbei ändert sich die Farbe nach orange.

0,2192 g verloren bis 170° 0,0223 g an Gewicht.

Ber. für Dihydrat 10,11; Gef. 10,17% H_2O.

Das Dihydrat entsteht auch beim Verwittern des bronzebraunen Nonahydrats; dieses geht an freier Luft zunächst in das grüngelbe Heptahydrat und dann allmählich in orangegelbes Dihydrat über. Nach etwa 3 Wochen ist die Umwandlung bei gewöhnlicher Temperatur beendet.

0,1195 g des Salzes verloren dann beim Erhitzen noch 0,0125 g H_2O.

Ber. für Dihydrat 10,11; Gef. 10,46% H_2O.

e) Monohydrat. Eine gute Darstellungsweise kann für dieses Hydrat nicht angegeben werden. Wir erhielten es einmal folgendermaßen: Eine Lösung von 0,5 g Säure in 35 ccm Alkohol wurde mit einer Lösung von 0,5 g NaOH in 25 ccm Wasser versetzt. Dann wurde die Lösung 2 Stunden lang auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und der Krystallisation überlassen. Es schied sich ein kanariengelbes Salz aus, welches 1 Mol. Wasser enthielt.

0,1374 g verloren beim Erhitzen 0,0072 g an Gewicht.

Ber. für Monohydrat 5,30; Gef. 5,24% H_2O.

f) Wasserfreies Salz. Entsteht aus allen Hydraten beim Erhitzen auf höhere Temperatur. Steigt die Temperatur beim Entwässern der Hydrate nicht über 140°, so ist das wasserfreie Salz orangefarben. Erhitzt man dann weiter bis 200°, so wird die Farbe des Salzes tiefer braunorange. An der Luft nimmt das braunorange Salz nur geringe Mengen Wasser auf (etwa 1 %), wobei die Farbe an Tiefe verliert.

Kaliumsalz, $(C_{16}H_{12}O_5N)K$.

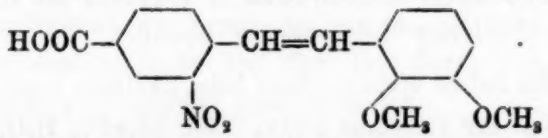
Vom Kaliumsalz scheint sich nur ein Dihydrat abzuleiten: Schöne, orangefarbene Blättchen, die luftbeständig sind. Sie verlieren bis 140° fast ihren gesamten Wassergehalt, ohne daß eine wesentliche Farbänderung erfolgt. Erhitzt man dann weiter bis 200°, so wird die Farbe etwas tiefer bei minimaler Wasserabgabe. An der Luft nimmt das Salz wieder etwas Wasser auf und wird dabei orangefarben (wie das ursprüngliche Hydrat).

0,1445 g lufttrockene Subst. verloren bis 140° 0,0147 g H_2O.
Ber. für Dihydrat 9,65; Gef. 10,17 % H_2O.

Beim weiteren Erhitzen bis 200° tritt noch ein weiterer Gewichtsverlust von 0,0002 g ein.

0,1296 g wasserfreie Subst. nahmen an der Luft zu um 0,0020 g = 1,5 %.

4. 2-Nitro-2′,3′-dimethoxystilben-4-carbonsäure,



a) Nitril der Reihe. Das Nitril wurde durch Kondensation des o-Vanillinmethyläthers mit o-Nitro-p-tolunitril erhalten. Darstellung des o-Vanillinmethyläthers nach F. Noelting [A. ch. [8] **19**, 476 (1910)], des o-Nitro-p-tolunitrils nach P. Pfeiffer[1]) [Ber. **51**, 554 (1918).

Man gibt zu einem innigen Gemisch von 2 g o-Vanillinmethyläther und 2 g o-Nitro-p-tolunitril 10 Tropfen Piperidin und erhitzt das Ganze im Ölbad langsam auf 110°. Nach 1—1½ Stunden ist das Reaktionsgemisch erstarrt; es wird

[1]) Vgl. hierzu auch G. Banse, Ber. 27, 2961 (1894).

nach dem Erkalten zerkleinert, mit Alkohol gewaschen und mehrfach aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisiert. Citronengelbe, feinblättrige Krystalle vom Schmp. 152°. Sie können mehrere Stunden auf 140° erhitzt werden, ohne daß eine Farbveränderung erfolgt. Ausbeute an reinem Nitril aus je 2 g der Komponenten 2,4 g. Bei Anwendung größerer Mengen Ausgangsmaterial tritt leicht Verharzung ein.

0,1391 g gaben 10,9 ccm N bei 20° und 761 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_4N_2$:		Gefunden:
N	9,04	9,14 %.

b) Säure. Man verseift das Nitril der Reihe mit Kali (vgl. die Darstellung des Kaliumsalzes) und fällt die freie Säure aus der alkalischen Lösung mit verdünnter Salzsäure aus. Aus Eisessig umkrystallisiert: grünstichig fahlgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 235°. Beim Erhitzen ändert die Säure ihre Farbe nicht, auch findet keine Gewichtsabnahme statt.

0,0947 g gaben 3,6 ccm N bei 22° und 768 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{15}O_6N$:		Gefunden:
N	4,26	4,45 %.

c) Methylester. Man schlämmt 0,7 g der Säure in 60 ccm Methylalkohol auf, gibt 2,5 g konzentrierte Schwefelsäure hinzu und erwärmt das Reaktionsgemisch 15 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Beim langsamen Erkalten scheidet sich dann der Ester in grünlichgelben, glänzenden Nadeln aus. Schmp. 112°. Beim Erhitzen findet weder eine Farbänderung noch eine Gewichtsverminderung statt.

0,2411 g gaben 8,8 ccm N bei 20° und 753 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{17}O_6N$:		Gefunden:
N	4,08	4,21 %.

d) Natriumsalz, $(C_{17}H_{14}O_6N)Na, 2H_2O$. Man fügt zu 2 g Nitril 100 ccm Alkohol und eine Lösung von 24 g NaOH in 100 ccm Wasser + 50 ccm Alkohol, und erhitzt das Gemisch auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum Sieden. Nach 2—3 Stunden wird heiß filtriert. Das beim Erkalten ausgeschiedene Salz wird aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert. Breite, glänzende, goldgelbe Nadeln, die wasserhaltig sind. Erhitzt man das Salz auf 100°, so verliert es innerhalb 2 Stunden fast den gesamten Wassergehalt, ohne daß eine

Farbänderung erfolgt. Bei weiterem Erhitzen auf 140° erfolgt noch eine geringe H_2O-Abgabe, wobei sich die Farbe nach kanariengelb verschiebt. An der Luft nimmt das erhitzte, wasserfreie Salz nur unbedeutend an Gewicht zu.

H_2O-Bestimmung. 0,1543 g gaben bei 100° einen Gewichtsverlust von 0,0124 g, bei 140° einen weiteren von 0,0016 g.

Ber. für Dihydrat 9,30; Gef. 9,07% H_2O.

Na-Bestimmung. 0,2010 g lufttrockene Subst. gaben 0,0322 g Na_2SO_4.

Ber. für Dihydrat 5,94; Gef. 5,19% Na.

e) Kaliumsalz, $(C_{17}H_{14}O_6N)K, H_2O$. Man versetzt 1 g Nitril mit einer Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Wasser und 75 ccm 96 prozent. Alkohol, und erhitzt das Gemisch 2 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler, dann noch kurze Zeit ohne einen solchen, um einen Teil des Alkohols zu verjagen. Beim Erkalten der bräunlichgelben klaren Lösung scheidet sich das Kaliumsalz aus, welches aus heißem verdünnten Alkohol umkrystallisiert wird. Es bildet leuchtend orangefarbene Nadeln, die beim Erhitzen auf 90 bis 100° (1 Stunde lang) nur eine geringe Gewichtsabnahme und keine Farbänderung erfahren. Beim weiteren Erhitzen auf 140° wird das Salz wasserfrei, wobei eine merkliche Farbaufhellung erfolgt (das Salz färbt sich fahlgelb). Dieses erhitzte Salz nimmt an der Luft wieder 1 Mol. Wasser auf, wobei aber die Farbe nicht wieder orangegelb, sondern nur goldgelb wird. Dieses goldgelbe Salz geht beim Umkrystallisieren aus KOH-haltigem Wasser wieder in orangegelbes Salz über.

H_2O-Bestimmung.

1. 0,1168 g lufttrockene Subst. gaben bei 100° (in 1 Stunde) eine Gewichtsabnahme von 0,0012 g, bei weiterem Erhitzen auf 140° eine Gesamtabnahme von 0,0064 g.
2. 0,4064 g lufttrockene Subst. gaben bei 135° eine Gewichtsabnahme von 0,0208 g.

Ber. für Monohydrat 4,68; Gef. 1. 5,48, 2. 5,12% H_2O.

3. 0,3859 g erhitztes Salz nahmen an der Luft zu um 0,0191 g.

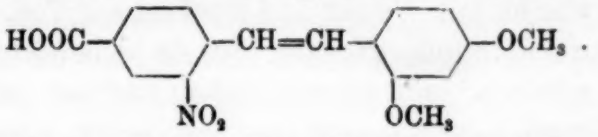
Ber. für Aufnahme von 1 Mol. H_2O 4,90; Gef. 4,95% Zunahme.

K-Bestimmung.

0,0658 g wasserfreies Salz gaben 0,0161 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_6NK$:		Gefunden:
K	10,65	10,98%.

5. 2-Nitro-2′,4′-dimethoxystilben-4-carbonsäure,



a) Nitril der Reihe. Das Nitril der Reihe wurde durch Kondensation von o,p-Dimethoxybenzaldehyd mit o-Nitro-p-tolunitril erhalten. Zur Darstellung des o,p-Dimethoxybenzaldehyds[1]) wurde käuflicher Resorcylaldehyd in wäßrig-methylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge, bei Wasserbadtemperatur, mit Dimethylsulfat möglichst erschöpfend methyliert. Trennung der Methylierungsprodukte von unverändertem Resorcylaldehyd durch Wasserdampfdestillation; nur die Methylierungsprodukte sind flüchtig. Trennung des o,p-Dimethoxybenzaldehyds und des o-Oxy-p-methoxybenzaldehyds voneinander durch Ausziehen der ätherischen Lösung mit 5prozent. wäßriger Natronlauge. Der reine, aus Alkohol umkrystallisierte Dimethoxybenzaldehyd bildet farblose Nädelchen vom Schmp. 66°, die mit Eisenchlorid keine Farbreaktion geben.

Zur Kondensation gibt man zu einem Gemisch von 2 g o-Nitro-p-tolunitril und 2,1 g o,p-Dimethoxybenzaldehyd 5 bis 10 Tropfen Piperidin und erhitzt im Ölbad langsam auf 110°. Nach 1—2 Stunden erstarrt die Reaktionsmasse zu einem rotorangen Krystallkuchen, der nach dem Erkalten abgesaugt, gut mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet wird. Ausbeute an Rohprodukt 3,7 g. Aus Eisessig umkrystallisiert: Weiche, orangefarbene Krystalle vom Schmp. 178° (Ausbeute 3,1 g); schwer löslich in Alkohol, Benzol, Äther und besonders in Ligroin, leicht löslich in heißem Eisessig. Verschiedenfarbige Formen wurden nicht beobachtet.

0,0710 g gaben 5,7 ccm N bei 20° und 758 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_4N_2$:		Gefunden:
N	9,04	9,33 %.

b) Freie Säure. Man erhält die freie Säure der Reihe durch Verseifen des Nitrils mit Alkali (vgl. Darstellung der Alkalisalze) und Ansäuern der alkalischen Lösung. Die Säure fällt in orangefarbenen Flocken aus. Man erwärmt die Flüssig-

[1]) Vgl. hierzu Tiemann u. Parisius, Ber. 13, 2370 (1880); Gattermann, Ber. 41, 1612 (1908); Bouveault, Chem. Zentralbl. 1896, II, 378.

keit, um ein Zusammenballen der Flocken zu bewirken, filtriert dann ab, wäscht mit Wasser und trocknet auf Ton. In Wasser ist die Säure unlöslich, dagegen löst sie sich leicht in heißem Eisessig, schwerer in heißem Alkohol und am schwersten in heißem Benzol.

Bei der Krystallisation aus heißem Alkohol scheidet sich die Säure in feinen, weichen, orangefarbenen Nadeln aus, die bei 252° schmelzen. Sie verändern ihre Farbe beim Erhitzen auf höhere Temperatur nicht, auch zeigen sie beim Erhitzen keine Gewichtsabnahme.

In Form hellgelber Krystalle erhält man die Säure, wenn man ihre bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte, alkoholische Lösung ein wenig eindampft und nun in der Kälte krystallisieren läßt. Hier liegt ein Solvat der Säure vor. Beim längeren Liegen bei Zimmertemperatur (etwa 18 Stunden lang), schneller beim Erwärmen, gibt die gelbe Säure ihren Alkoholgehalt ab und geht dabei in die orangefarbene Säure über.

0,0669 g gelbe Säure zeigten bei 150° einen Gewichtsverlust von 0,0036 g.

Berechnet für $^1/_2C_2H_5OH$:		Gefunden:
Alkohol	6,53	5,38 %.

Beim Krystallisieren aus Benzol verhält sich die Säure ebenso wie beim Krystallisieren aus Alkohol. Es lassen sich auch hier, je nach den Krystallisationsbedingungen, orangefarbene und gelbe Krystalle isolieren. Ob die gelben Krystalle wiederum Lösungsmittel addiert haben, wurde nicht näher untersucht, da sie so labil sind, daß sie schon in der Mutterlauge bald in die orangefarbenen übergehen.

Wenn wir eine Lösung der rohen Säure in heißem Eisessig langsam erkalten lassen, so erhalten wir nebeneinander zwei Sorten von Krystallen, solche von orangeroter und solche von gelber Farbe. Letztere (von langgestreckter Form) sind wenig beständig; sie gehen allmählich in der Mutterlauge, schneller bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft und noch schneller beim Erhitzen auf 130° in die orangeroten Krystalle über, ohne wesentlich ihre Krystallgestalt zu ändern. Wird das Krystallgemisch im zugeschmolzenen Röhrchen bei +5° aufbewahrt, so sind nach 24 Stunden alle gelben Krystalle in orangerote übergegangen. Die gelbe Form wird rein erhalten,

wenn man eine kalte Eisessiglösung der Säure im Vakuum krystallisieren läßt und die Lösung mit einigen, aus einem frisch dargestellten Krystallgemisch der orangeroten und gelben Form ausgelesenen, sauber abgeputzten gelben Kryställchen impft.

Die gelbe Form der aus Eisessig krystallisierten Säure erwies sich als essigsäurehaltig. Zur Analyse wird die frisch dargestellte, reine gelbe Säure über Natronkalk in einem mit einer Kältemischung abgekühlten Exsiccator getrocknet.

0,0655 g Säure gaben beim Erhitzen bis 170° einen Gewichtsverlust von 0,0094 g.

Berechnet für $C_{17}H_{15}O_6N, CH_3COOH$:		Gefunden:
CH_3COOH	15,42	14,35 %.

Will man die orangerote Form in reinem Zustande erhalten, so löst man die rohe Säure in heißem Eisessig und läßt die warme Lösung krystallisieren. Die so gewonnene orangerote Form ist lösungsmittelfrei.

Es existieren also mehrere Solvate der Säure, die gelb gefärbt sind. Das Solvat aus Alkohol hinterläßt beim Erhitzen eine orangefarbene, das Solvat aus Eisessig eine orangerote lösungsmittelfreie Form.

Analyse der orangefarbenen Form.

0,2250 g gaben 8,5 ccm N bei 20° und 763 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{15}O_6N$:		Gefunden:
N	4,26	4,42 %.

c) Pyridinsalz der Säure. Das Pyridinsalz der Säure existiert in zwei Formen, einer goldgelben und einer orangefarbenen. Beide enthalten etwa $1^1/_2$ Mol. Pyridin.

Die goldgelbe Form des Pyridinsalzes erhält man am besten durch Krystallisation einer konzentrierten heißen Lösung der orangen oder orangeroten Form der Säure aus Pyridin in einem geschlossenen Gefäß.

Um die orangefarbene Form des Pyridinsalzes zu gewinnen, verreibt man die frisch hergestellte (essigsäurehaltige) gelbe Säure mit ganz wenig Pyridin, wobei Säure wie Pyridin gut abgekühlt sein müssen.

Beim Aufbewahren der orangefarbenen Form im Exsiccator neben Pyridin tritt allmählich eine Umwandlung in die goldgelbe Form ein. Der Farbenunterschied der beiden

Pyridinsalze beruht nicht etwa auf verschiedener Korngröße; er bleibt auch beim Verreiben der Salze bestehen.

Es gelang nicht, die beiden Formen des Pyridinsalzes eindeutig bestimmten Formen der freien Säure zuzuordnen.

Der Pyridingehalt der beiden Pyridinsalze wurde durch Erhitzen der Salze im Vakuumtrockenapparat auf 105° bestimmt.

Pyridingehalte.

1. Goldgelbes Salz, aus heißer Pyridinlösung der orangeroten Säure, 24,07 %.
2. Goldgelbes Salz, Verreiben der orangefarbenen Säure mit wenig Pyridin bei 15°, 24,44 %.
3. Orangefarbenes Salz, Verreiben der gelben Säure (aus Eisessig) mit wenig Pyridin bei 0°, 26,67 %.

Berechnet für	$C_{17}H_{15}O_6N$, $1^1/_2$ Py:	$C_{17}H_{15}O_6N$, 1 Py:
Py	26,49	19,36 %.

d) Methylester der Säure. Der Versuch, den Methylester durch Behandeln des Nitrils der Reihe mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff darzustellen, gelang nur unvollkommen, da beim Filtrieren des Reaktionsproduktes Verharzung eintrat. Die direkte Veresterung der zugehörigen Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure führte ebenfalls nicht ganz zum Ziel. Der auf diesem Wege gewonnene Ester ließ sich nur schlecht reinigen. Am besten erhält man den Ester durch Kondensation von o-Nitro-p-toluylsäuremethylester mit o,p-Dimethoxybenzaldehyd. Der o-Nitro-p-toluylsäureester ließ sich glatt durch Verestern des o-Nitro-p-tolunitrils mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff bei Wasserbadtemperatur gewinnen. Seidenartige, farblose Nädelchen vom Schmp. 45°.

Zur Kondensation wurde ein Gemisch von 0,5 g o-Nitro-p-toluylsäuremethylester, 0,42 g o,p-Dimethoxybenzaldehyd und 4 Tropfen Piperidin im Ölbade 2 Stunden lang auf 110° erwärmt. Beim Erkalten schied sich eine orangefarbene, krystallinische Masse ab, die nach dem Absaugen und Trocknen den Schmp. 121° zeigte. Aus Eisessig umkrystallisiert: Körniges, orangefarbenes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 130°.

0,1387 g gaben 7,9 ccm N bei 13° und 752 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{17}O_6N$:	Gefunden:
N 4,08	4,17 %.

e) Äthylester der Säure. Man schlämmt 0,5 g der Säure in 5 ccm absolutem Alkohol auf, gibt 2 g konzentrierte Schwefel-

säure hinzu und erhitzt das Gemisch etwa 17 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler, bis sich die Carbonsäure aufgelöst hat. Beim Erkalten der Lösung auf dem Wasserbade scheiden sich dann goldorangefarbene Blättchen aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 100° schmelzen. Ausbeute 0,5 g.

0,0712 g gaben 2,4 ccm N bei 13° und 753 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6N$:		Gefunden:
N	3,92	3,99 %.

f) Natriumsalz. Man versetzt eine Lösung von 1 g des Nitrils der Reihe in 50 ccm Alkohol mit einer Lösung von 12 g NaOH in 50 ccm Wasser + 25 ccm Alkohol und erhitzt das Gemisch etwa 2—3 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Dann wird die Lösung heiß filtriert und erkalten gelassen. Das Natriumsalz scheidet sich so in kanariengelben Blättchen aus, die abgesaugt und mit den Krystallen vereinigt werden, die aus dem etwas eingedampften Filtrat ausfallen.

In den kanariengelben Krystallen liegt das Monohydrat des Natriumsalzes vor. Erhitzt man dieses Hydrat auf etwa 115° (2 Stunden lang), so verliert es fast seinen gesamten Wassergehalt, wobei sich die Farbe nicht wesentlich ändert. Eine ganz geringe Farbvertiefung (ohne H_2O-Verlust) tritt erst ein, wenn das Salz weiterhin auf etwa 140° erwärmt wird. Lassen wir nun die Temperatur auf 180—200° steigen, so setzt eine bedeutende Farbvertiefung ein; das Salz färbt sich orangerot, gleichzeitig erfolgt eine minimale Gewichtsabnahme. Diese orangerote Farbe bleibt erhalten, wenn man das Salz in geschlossenem Gefäß bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt; an der Luft nehmen die Krystalle wieder Wasser auf (etwa 1 Mol. H_2O), wobei die Farbe in matt bräunlichgelb bis goldgelb umschlägt. Dieses goldgelbe Hydrat wird beim Erhitzen wieder orangerot, aber schon bei tieferer Temperatur (160 bis 170°) als das ursprüngliche kanariengelbe Hydrat. Krystallisiert man das goldgelbe Hydrat aus Wasser um, so entsteht wieder das kanariengelbe Hydrat.

Analyse des kanariengelben Hydrats.

1. 0,1144 g lufttrockenes Salz gaben beim Erhitzen bis 200° eine Gewichtsabnahme von 0,0054 g.

2. 0,1071 g lufttrockenes Salz gaben beim Erhitzen bis 200° eine Gewichtsabnahme von 0,0057 g.
3. 0,2972 g lufttrockenes Salz gaben bei 115° 0,0160 g H_2O ab (5,38%), beim weiteren Erhitzen bis 140° nichts mehr und beim weiteren Erhitzen bis 200° noch 0,0002 g.

Berechnet für $(C_{17}H_{14}O_6N)Na, H_2O$:		Gefunden:
H_2O	4,88	1. 4,72; 2. 5,32; 3. 5,45%.

0,1539 lufttrockenes Salz (dargestellt aus reiner orangeroter Säure mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge) gaben 0,0260 g Na_2SO_4.

Berechnet für $(C_{17}H_{14}O_6N)Na, H_2O$:		Gefunden:
Na	6,23	5,47%.

Zahlreiche weitere Na-Bestimmungen des Natriumsalzes gaben ebenfalls etwas zu tiefe Werte.

Wasseraufnahme des orangeroten, wasserfreien Salzes.

0,2810 g wasserfreies Salz nahmen an der Luft zu um 0,0156 g.

Berechnet für Aufnahme von 1 Mol. H_2O: 5,13%.
Gefunden: 5,55% Zunahme.

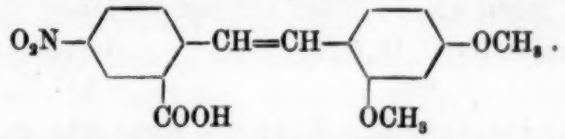
g) Kaliumsalz. Die Darstellung und die Eigenschaften des Kaliumsalzes entsprechen ganz denen des Natriumsalzes. Vor allem gibt auch das Kaliumsalz ein Monohydrat, welches kanariengelb gefärbt ist. Dieses verliert beim Erhitzen bis 115° fast seinen gesamten H_2O-Gehalt, ohne daß sich die Farbe wesentlich ändert. Beim weiteren Erhitzen bis 140° erfolgt weder eine H_2O-Abgabe, noch eine wesentliche Farbvertiefung; eine solche setzt erst beim Erhitzen bis auf 200° ein. Das Salz färbt sich dann orangerot, indem gleichzeitig (nicht immer) eine ganz minimale Gewichtsabnahme eintritt. Läßt man das orangerote, wasserfreie Salz bei Luftabschluß erkalten, so behält es seine Farbe unverändert bei; an freier Luft wird wieder Wasser aufgenommen (0,5—1,5 Mol. H_2O), wobei sich die Farbe nach matt bräunlichgelb bis goldgelb verschiebt.

Analyse des kanariengelben Kaliumsalzes.

1. 0,0482 g lufttrockene Subst. verloren bei 200° 0,0021 g H_2O.
2. 0,1085 g „ „ „ „ 200° 0,0056 g H_2O.
3. 0,0950 g „ „ gaben 0,0216 g K_2SO_4.

Berechnet für $(C_{17}H_{14}O_6N)K, H_2O$:		Gefunden:	
H_2O	4,68	4,36	5,16%
K	10,15	—	10,20 „.

6. 4-Nitro-2′,4′-dimethoxystilben-2-carbonsäure,



a) Nitril der Säure. Man erhitzt ein inniges Gemisch von 0,5 g p-Nitro-o-tolunitril und 0,5 g o,p-Dimethoxybenzaldehyd nach Zusatz von 10 Tropfen Piperidin auf dem Ölbade am Steigrohr 2 Stunden lang auf 110—120°. Umkrystallisieren des roten, körnigen Kondensationsproduktes aus Alkohol oder Eisessig. Rotorange Nadeln vom Schmp. 161°. Anzeichen von Farbendimorphismus liegen nicht vor.

0,1018 g gaben 8,0 ccm N bei 13° und 755 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_4N_2$:		Gefunden:
N	9,03	9,31 %.

Alle Versuche, das Nitril mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff zu verestern, verliefen, wie zu erwarten war, negativ. Ebenso gelang es nicht, das Nitril mit alkoholischem oder wäßrigem Kali zu verseifen; es trat jedesmal weitgehende Verharzung ein.

b) Freie Säure. Zur Darstellung der Säure der Reihe wurde das p-Nitro-o-tolunitril über das zugehörige Amid in den p-Nitro-o-toluylsäuremethylester (Schmp. 68°) übergeführt; dann wurde der Ester mit o,p-Dimethoxybenzaldehyd kondensiert und das Kondensationsprodukt mit wäßriger Soda aufgearbeitet.

Zur Kondensation versetzt man ein gut durchgemischtes Gemenge von 2 g p-Nitro-o-toluylsäuremethylester und 1,7 g o,p-Dimethoxybenzaldehyd mit 20 Tropfen Piperidin und erhitzt das Ganze 3—4 Stunden lang im Ölbade auf 180—200°. Dann erwärmt man das dunkelbraune Reaktionsprodukt mit verdünnter wäßriger Sodalösung, filtriert, säuert die orangefarbene Lösung mit verdünnter Salzsäure an und krystallisiert den flockigen, orangefarbenen Niederschlag aus Eisessig um. Die reine Säure bildet bräunlichorange, feine Nädelchen vom Schmp. 233—235°. Verschiedenfarbige Formen scheinen nicht zu existieren.

Der in Soda unlösliche Teil des Kondensationsproduktes ergab beim Umkrystallisieren aus Eisessig ein feinkörniges, orangefarbenes Pulver vom Schmp. 265°, in welchem wahrscheinlich das Piperidid der Reihe vorliegt.

Analyse der Säure.

0,1192 g gaben 4,5 ccm N bei 15° und 749 mm.

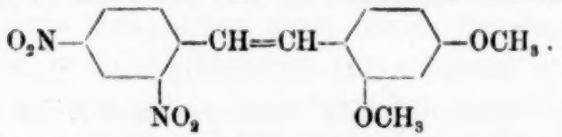
Berechnet für $C_{17}H_{15}O_6N$:		Gefunden:
N	4,26	4,41 %.

c) Methylester der Reihe. Man gibt zu einer Aufschlämmung von 0,5 g Säure in 25 ccm Methylalkohol 1 g konzentrierte Schwefelsäure und erwärmt das Gemisch so lange auf dem Wasserbade am Rückflußkühler (etwa 10 Stunden lang), bis völlige Lösung eingetreten ist. Dann filtriert man heiß und läßt die Flüssigkeit auf einem sich langsam abkühlenden Wasserbade erkalten. Es scheidet sich so der Ester in kleinen gelborangen Blättchen aus, die bei 151° schmelzen. Im Vakuumexsiccator verliert der Ester an Gewicht und geht dabei in eine dunkelbraunorange, körnige Masse über.

0,0846 g exsiccatortr. Subst. gaben 3,0 ccm N bei 16° und 754 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{17}O_6N$:		Gefunden:
N	4,08	4,16 %.

7. 2,4-Dinitro-2′,4′-dimethoxystilben,



Man gibt zu 4 g o,p-Dimethoxybenzaldehyd und 4,2 g o,p-Dinitrotoluol 16 Tropfen Piperidin und erhitzt das Gemisch eine Stunde lang auf 120°. Man erhält so eine körnige, orangefarbene Masse, die mit etwas Alkohol ausgewaschen wird. Ausbeute an Kondensationsprodukt fast quantitativ (8,1 g). Aus heißem Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert: Orangefarbene bis bronzebraune Krystalle, die beim Verreiben ein und dasselbe orangefarbene Pulver geben. Schmp. 170°.

0,1588 g gaben 11,6 ccm N bei 14° und 762 mm.

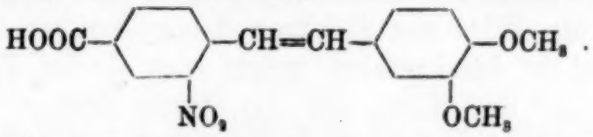
Berechnet für $C_{16}H_{14}O_6N_2$:		Gefunden:
N	8,49	8,71 %.

Nach Stoermer[1]) soll das dem 2,4-Dinitro-2′,4′-dimethoxystilben zugrunde liegende 2,4-Dinitrostilben außer in der bekannten gelben noch in einer zweiten roten Form existieren; die beiden Formen sollen auch verschiedenfarbige Lösungen

[1]) Ber. 55, 1235 (1922).

geben. Obgleich wir die von Stoermer angegebenen Vorschriften zur Darstellung der roten Form mehrfach nachgearbeitet haben, gelang es uns nicht, diese zu fassen. Es wäre daher sehr zu begrüßen, wenn Stoermer seine Reaktionsbedingungen möglichst genau angeben würde.

8. 2-Nitro-3′,4′-dimethoxystilben-4-carbonsäure,



a) Nitril der Reihe. Dargestellt durch Kondensation von Vanillinmethyläther mit o-Nitro-p-tolunitril. Der Vanillinmethyläther wurde durch Methylieren des Vanillins in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat erhalten.[1]) Die Ausbeuten entsprechen nie den in der Literatur angegebenen; Schmelzpunkt des Methyläthers 42°.

Man erhitzt ein Gemisch von 2,1 g Vanillinmethyläther, 2 g o-Nitro-p-tolunitril und 5—10 Tropfen Piperidin im Ölbad langsam auf 110—120°. Nach 1—2 Stunden erstarrt die Reaktionsmasse zu einem kanariengelben Krystallkuchen, der zerkleinert, abgesaugt und mit kaltem Alkohol gut ausgewaschen wird. Aus Eisessig umkrystallisiert bildet das Nitril leuchtend goldgelbe, kleine Blättchen vom Schmp. 177°. Bei etwa 160° vertieft sich die Farbe der Krystalle etwas nach orange hin, kurz vor dem Schmelzen ist sie braun geworden; die erstarrte Schmelze nimmt allmählich wieder die ursprüngliche goldgelbe Farbe an.

0,1668 g, bei 100° getrocknete Subst., gaben 13,2 ccm N bei 21° und 761 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_4N_2$:		Gefunden:
N	9,04	9,20 %.

b) Freie Säure. Man schlämmt 2 g Nitril in 100 ccm 96prozent. Alkohol auf, gibt eine Lösung von 20 g KOH in 100 ccm Wasser + 50 ccm Alkohol hinzu und kocht das Gemisch etwa 2 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Dann filtriert man die heiße, braunrote Lösung und säuert sie mit verdünnter Essigsäure an. Die freie Säure

[1]) K. W. Rosenmund, Ber. 43, 3415 (1910).

fällt so in gelben Flocken aus. Ausbeute an Rohprodukt 1,9 g vom Schmp. 237°. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig werden goldgelbe, glänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 240° erhalten.

Die aus Eisessig krystallisierte goldgelbe Säure enthält Essigsäure, welche beim Erhitzen abgegeben wird. Der Essigsäuregehalt schwankt; er beträgt rund $^1/_2$ Mol. CH_3COOH pro Säuremolekül. Wird das Erhitzen der goldgelben Säure möglichst vorsichtig durchgeführt, indem man sie im Vakuum zunächst auf 46° und dann, um die letzten Spuren der Essigsäure zu entfernen, noch ganz kurze Zeit auf 120° erwärmt, so entsteht eine essigsäurefreie Säure von schön orangeroter Farbe. An freier Luft nimmt die im geschlossenen Gefäß unbegrenzt haltbare orangerote Säure 1 Mol. Wasser auf und färbt sich wieder goldgelb.

Erhitzt man die orangerote Säure mehrere Stunden lang im Vakuum auf 120°, so färbt sie sich unter Beibehaltung des Glanzes gleichmäßig braun. Ein Gewichtsverlust tritt hierbei nicht ein. Auch die braungewordene Säure geht an der Luft in ein Hydrat über; sie nimmt 1 Mol. Wasser auf und färbt sich dabei bräunlichgelb. Krystallisiert man dieses bräunlichgelbe Hydrat aus Eisessig um, so erhält man wieder die ursprünglichen, essigsäurehaltigen, goldgelben Krystalle.

Die aus Alkohol erhaltenen goldgelben Krystalle der Säure zeigen ein ähnliches Verhalten wie die aus Eisessig gewonnenen.

Analyse.

1. Essigsäuregehalt der aus Eisessig krystallisierten goldgelben Säure.

a) 0,1147 g über H_2SO_4 getrocknete Säure verloren beim Erhitzen 0,0068 g.

b) 0,1850 g über H_2SO_4 getrocknete Säure verloren beim Erhitzen 0,0133 g.

c) 0,0806 g über $CaCl_2$ getrocknete Säure verloren beim Erhitzen 0,0067 g.

Ber. für $C_{17}H_{15}O_6N$, $^1/_2 CH_3COOH$: CH_3COOH 8,35 — Gefunden: a) 5,92; b) 7,18; c) 8,31%.

2. Wasseraufnahme der essigsäurefreien orangeroten Säure.

0,1077 g nahmen an der Luft zu um 0,0059 g.
0,1079 g nahmen an der Luft zu um 0,0049 g.

Ber. für Aufnahme von 1 Mol. H_2O 5,47; Gef. 5,48, 4,54% Zunahme.

3. Wasseraufnahme der essigsäurefreien braunen Säure.

0,1735 g nahmen an der Luft zu um 0,0105 g.
0,0618 g nahmen an der Luft zu um 0,0038 g.

Ber. für Aufnahme von 1 Mol. H_2O 5,47; Gef. 6,08, 6,15% Zunahme.

4. Stickstoffgehalt der orangeroten Säure.

0,1014 g gaben 3,9 ccm N bei 20° und 752 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{15}O_6N$:		Gefunden:
N	4,26	4,43%.

c) Methylester der Säure. Man versetzt eine Aufschlämmung von 1 g der Säure in 50 ccm Methylalkohol mit 2 g konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt 17 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade. Es bildet sich eine klare, goldgelbe Lösung, aus der sich beim langsamen Erkalten der Methylester in Form leuchtend goldgelber, kleiner Blättchen abscheidet. Aus Eisessig umkrystallisiert: Schmp. 175°. Der Ester ist beim Erhitzen gewichts- und farbkonstant.

0,1900 g gaben 7,0 ccm N bei 21° und 761 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{17}O_6N$:		Gefunden:
N	4,08	4,28%.

d) Äthylester der Säure. Die Darstellung dieses Esters entspricht ganz der des Methylesters der Reihe. Goldgelbe Nädelchen vom Schmp. 158°. Beim Erhitzen findet eine geringe Gewichtsabnahme statt; die Farbvertiefung ist hierbei nur gering.

0,2252 g getrocknete Subst. gaben 7,6 ccm N bei 21° und 758 mm.

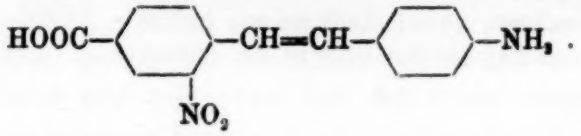
Berechnet für $C_{19}H_{19}O_6N$:		Gefunden:
N	3,92	3,91%.

e) Kaliumsalz der Säure. 1 g Nitril wird 2 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler mit einer Lösung von 10 g KOH in 50 ccm Wasser + 75 ccm 96 prozent. Alkohol erhitzt. Es bildet sich eine klare Lösung, aus der beim Erkalten das Kaliumsalz in weichen, goldgelben Blättchen auskrystallisiert. Das Salz verändert beim Erhitzen weder Farbe noch Gewicht.

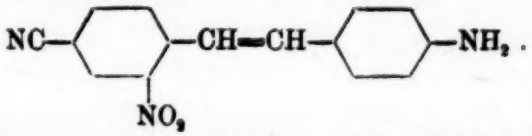
0,1406 g gaben 0,0356 g K_2SO_4.

Berechnet für $(C_{17}H_{14}O_6N)K$:		Gefunden:
K	10,65	11,36%.

9. 2-Nitro-4′-aminostilben-4-carbonsäure,



a) Nitril der Reihe,

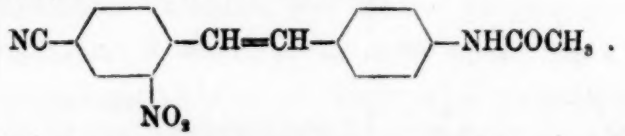


Man erhitzt 0,5 g 2-Nitro-4′-acetylamino-4-cyanstilben [Darstellung vgl. unter b)] mit 15 ccm 10 prozent. Schwefelsäure und 15 ccm Eisessig 4 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Sandbade zum Sieden. Es bildet sich eine orangefarbene Lösung, aus der sich beim Erkalten bräunlichgelbe Krystalle des schwefelsauren Salzes der gewünschten Verbindung abscheiden. Behandelt man nun das Reaktionsgemisch mit wäßrigem Ammoniak, so fällt das freie Amin als dunkelroter flockiger Niederschlag aus. Aus Alkohol umkrystallisiert: Bordeauxrote, kleine Blättchen vom Schmp. 202°, die mit Salzsäure ein gelbes, salzsaures Salz geben.

0,0797 g gaben 10,8 ccm N bei 21° und 767 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_2N_3$:		Gefunden:
N	15,85	15,88 %.

b) Acetylderivat des Nitrils,



Erhalten durch Kondensation von o-Nitro-p-tolunitril mit p-Acetylaminobenzaldehyd. Zur Darstellung des p-Acetylaminobenzaldehyds wurde p-Nitrobenzaldehyd nach Cohn und Springer[1]) mit Natriumbisulfit reduziert und dann der p-Aminobenzaldehyd (als salzsaures Salz) mit Essigsäureanhydrid acetyliert, oder aber es wurde p-Nitrotoluol nach dem schon von Friedländer und Lenk[2]) benutzten Patent von Geigy[3]) in alkoholischer Lösung mit einer siedenden Lösung von

[1]) Monatsh. f. Chem. 24, 87 (1903).
[2]) Ber. 45, 2087 (1912).
[3]) D.R.P. 86874; Friedländer IV, 136.

Schwefelblume in Natronlauge behandelt und dann der entstandene Aminobenzaldehyd wiederum mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Der reine p-Acetylaminobenzaldehyd bildet, aus heißem Wasser krystallisiert, kanariengelbe Kryställchen vom Schmp. 160°.

Zur Kondensation erhitzt man 0,5 g p-Acetylaminobenzaldehyd und 0,5 g o-Nitro-p-tolunitril mit 5 Tropfen Piperidin auf dem Ölbade auf 110°. Die Reaktion ist nach wenigen Minuten beendet. Die nach dem Erkalten völlig erstarrte Masse preßt man auf Ton ab und krystallisiert sie aus heißem Alkohol ohne Zusatz von Tierkohle um. Man erhält so goldgelbe Nadeln vom Schmp. 245°. Diese sind alkoholhaltig und gehen beim Erwärmen in ein dunkelbraunes, alkoholfreies Produkt über, welches beim Umkrystallisieren aus Alkohol wieder das goldgelbe Ausgangsmaterial zurückgibt. Ausbeute an reinem Kondensationsprodukt 0,2 g.

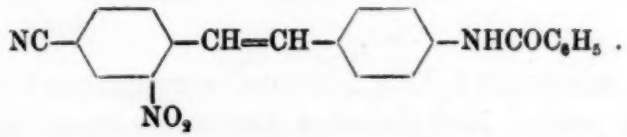
0,2679 g lufttrockene (goldgelbe) Subst. gaben beim Erhitzen auf 100° im Vakuum einen Gewichtsverlust von 0,0330 g.

Berechnet für $C_{17}H_{13}O_3N_3$, C_2H_5OH:	Gefunden:
C_2H_5OH 13,04	12,32 %.

0,1122 g (alkoholfrei) gaben 13,6 ccm N bei 23° und 757 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{13}O_3N_3$:	Gefunden:
N 13,68	13,92 %.

c) Benzoylderivat des Nitrils,



Erhalten durch Kondensation von p-Benzoylaminobenzaldehyd mit o-Nitro-p-tolunitril.

Darstellung des p-Benzoylaminobenzaldehyds. Man löst unter Kochen 2 g salzsauren p-Aminobenzaldehyd in 400 ccm Wasser, dem etwas verdünnte Salzsäure zugefügt ist, und gibt zu der heißen Lösung so viel Natronlauge, daß die Reaktion alkalisch wird. Dann setzt man sofort 8 g Benzoylchlorid hinzu und schüttelt das Gemisch gut durch, wobei man darauf achtet, daß die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt. Es scheidet sich ein rotes Öl ab, welches bei weiterem heftigem Schütteln in einen bräunlichen, flockigen Niederschlag über-

geht. Nach dem Erkalten saugt man den Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus heißem Wasser um. Der reine Benzoylaminobenzaldehyd bildet schneeweiße Krystalle vom Schmelzpunkt 145°. Die Ausbeute beträgt aus 4 g Aminobenzaldehyd etwa 4,5 g rohes und 2,7 g reines Benzoylderivat.

0,1546 g gaben 8,4 ccm N bei 17° und 764 mm.

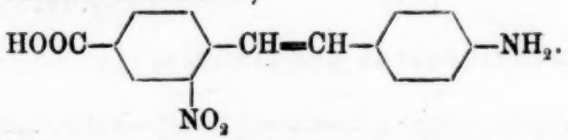
Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2N$:		Gefunden:
N	6,22	6,43 %.

Kondensation. Man erhitzt in einem auf 125° erwärmten Ölbade 1,9 g p-Benzoylaminobenzaldehyd mit 1,9 g o-Nitro-p-tolunitril und 7 Tropfen Piperidin. Sobald die ganze Masse flüssig geworden ist, steigert man die Temperatur auf 130°, worauf die Schmelze in wenigen Minuten unter lebhafter Blasenentwicklung zu einem Krystallkuchen erstarrt. Dieser wird mit wenig Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Gelbes Krystallpulver vom Schmp. 242°. Ausbeute 1,3 g. Beim Erhitzen der Benzoylaminoverbindung im Vakuum findet keine Farbänderung und auch keine Gewichtsabnahme statt.

0,1017 g gaben 9,5 ccm N bei 15° und 760 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{15}O_3N_3$:		Gefunden:
N	11,39	11,08 %.

d) Freie Aminosäure,



Man suspendiert 0,5 g 2-Nitro-4′-acetylamino-4-cyanstilben in 20 ccm reinem Methylalkohol und leitet durch die Flüssigkeit 2 Stunden lang einen kräftigen Strom von trockenem Chlorwasserstoff. Beim Erkalten scheiden sich gelbe, blättrige Krystalle ab, die wahrscheinlich ein Gemisch von 2-Nitro-4′-acetylaminostilben-4-carbonsäuremethylester und des salzsauren Salzes des 2-Nitro-4′-aminostilben-4-carbonsäuremethylesters sind. Man saugt den Niederschlag ab, trocknet ihn, schlämmt ihn (0,3 g) in 18 ccm Eisessig auf, gibt 6 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 2 ccm Wasser hinzu und kocht das Ganze 2 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Es bildet sich eine dunkelfarbige Lösung, aus der sich beim Erkalten feine, grünstichig gelbe Nädelchen des schwefelsauren

Salzes der 2-Nitro-4′-aminostilben-4-carbonsäure abscheiden. Diese Nädelchen löst man (nach dem Absaugen) in heißem, wäßrigem Ammoniak; beim Erkalten der filtrierten roten Lösung krystallisiert das Ammoniumsalz der gesuchten Säure in glänzenden, schwarzbraunvioletten, lanzettförmigen Nadeln aus.

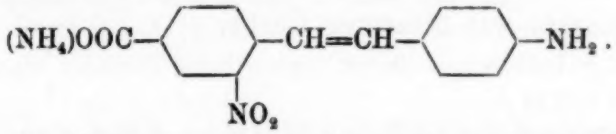
Aus diesem Ammoniumsalz entsteht die freie Säure durch Umsatz mit Essigsäure und Umkrystallisieren des Rohproduktes aus heißem Eisessig. Bräunlichgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 255—263°.

Die freie Säure bildet sich ferner durch bloßes Erhitzen des Ammoniumsalzes im Vakuum. So dargestellt bildet sie ein rotbraunes Pulver vom Schmp. 260—263°.

0,0831 g Säure (dargestellt durch Erhitzen des Ammoniumsalzes) gaben 7,0 ccm N bei 19° und 763 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_4N_2$:		Gefunden:
N	9,83	9,89 %.

e) **Ammoniumsalz der Aminosäure,**



Über die Darstellung des Ammoniumsalzes vgl. die Angabe unter d). Schwarzbraunviolette, lanzettförmige Nadeln, die sich in Wasser blutrot lösen. Die Krystalle enthalten $1^1/_2$ Mol. Wasser, die bei 78° im Vakuum in einer Stunde abgegeben werden.

H_2O-Abgabe.

0,1630 g verloren bei 78° im Vakuum 0,0126 g an Gewicht, ohne daß sich das Aussehen wesentlich änderte.

Berechnet für $(C_{15}H_{11}O_4N_2)NH_4$, $1^1/_2H_2O$:		Gefunden:
H_2O	8,23	7,72 %.

$H_2O + NH_3$-Abgabe.

0,0988 g gaben bei dreistündigem Erhitzen im Vakuum auf 100° einen Gewichtsverlust von 0,0134 g; es blieb ein mattbraunes Pulver zurück.

$(C_{15}H_{11}O_4N_2)NH_4$, $1^1/_2H_2O$:

Ber. für $NH_3 + 1^1/_2H_2O$: 13,41; Gef. 13,56 % Abnahme.

N-Bestimmung der auf 100° erhitzten Substanz.

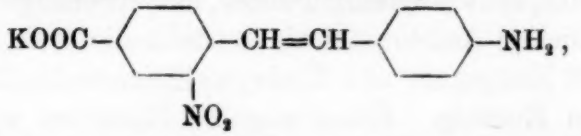
0,0831 g gaben 7,0 ccm N bei 19° und 763 mm.

Berechnet für $(C_{15}H_{11}O_4N_2)H$:		Gefunden:
N	9,83	9,89 %.

N-Bestimmung des exsiccatortrockenen NH_4-Salzes.
0,0883 g gaben 9,6 ccm N bei 20° und 760 mm.

Berechnet für $(C_{15}H_{11}O_4N_2)NH_4$, $1\frac{1}{2}H_2O$:	Gefunden:
N 12,80	12,67 %.

f) Kaliumsalz der Aminosäure,



Man kocht 1 g 2-Nitro-4'-acetylamino-4-cyanstilben zwei Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler mit einer Lösung von 10 g KOH in 50 ccm Wasser + 75 ccm Alkohol. Es bildet sich eine blutrote Lösung, aus der beim Einengen auf dem Wasserbade feine, dunkelbraunviolette Nädelchen des gesuchten Kaliumsalzes krystallisieren.

Das Kaliumsalz enthält 2 Mol. Wasser, die beim Erhitzen im Vakuum auf 80° abgegeben werden, wobei sich die Krystalle dunkelviolettrot färben. In absolutem Alkohol löst sich das Kaliumsalz mit blutroter Farbe.

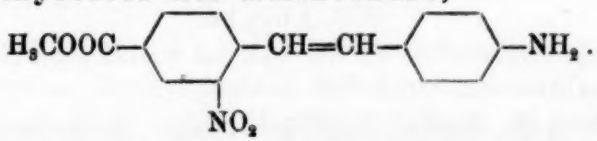
0,1222 g lufttrockene Subst. gaben beim Erhitzen einen Gewichtsverlust von 0,0125 g.

Berechnet für $(C_{15}H_{11}O_4N_2)K$, $2H_2O$:	Gefunden:
H_2O 10,06	10,23 %.

0,1104 g wasserfreies Salz gaben 0,0305 g K_2SO_4.

Berechnet für $(C_{15}H_{11}O_4N_2)K$:	Gefunden:
K 12,13	12,40 %.

g) Methylester der Aminosäure,



Darstellung I. Man schlämmt 0,5 g 2-Nitro-4'-amino-4-cyanstilben in reinem Methylalkohol auf und leitet 2 Stunden lang einen kräftigen, trockenen Chlorwasserstoffstrom durch die Flüssigkeit. Es entsteht eine rote Lösung, aus der sich beim Erkalten gelbe Krystalle des salzsauren Salzes des gesuchten Esters abscheiden.

Durch Erwärmen mit wäßrigem Ammoniak wird das salzsaure Salz in den freien Aminosäureester übergeführt.

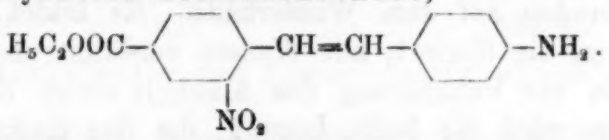
Darstellung II. 0,8 g der 2-Nitro-4'-aminostilben-4-carbonsäure werden in methylalkoholischer Lösung mit 1,5 ccm

konzentrierter Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur verestert. Das abgeschiedene Sulfat des Esters wird dann mit wäßrigem Ammoniak umgesetzt. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert: Kleine, dunkelrote Nädelchen vom Schmp. 161°.

0,1328 g gaben 11,1 ccm N bei 20° und 747 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4N_2$:		Gefunden:
N	9,40	9,57 %.

h) Äthylester der Aminosäure,

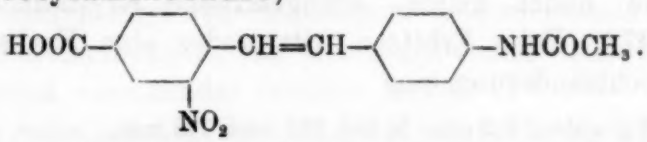


Die Darstellung dieses Esters erfolgt ganz analog der des Methylesters der Reihe. Durch Umkrystallisieren des Rohproduktes aus heißem, absolutem Alkohol bilden sich beim langsamen Erkalten auf dem Wasserbade schwarzrote, gefaserte Blättchen vom Schmp. 134°.

0,1056 g gaben 8,3 ccm N bei 20° und 754 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_4N_2$:		Gefunden:
N	8,97	9,08 %.

i) Acetylaminosäure,



Man verreibt die 4'-Amino-2-nitrostilben-4-carbonsäure mit frisch entwässertem Natriumacetat, setzt überschüssiges Essigsäureanhydrid hinzu und kocht das Reaktionsgemisch etwa 3 Stunden lang. Dann filtriert man heiß und engt das Filtrat ein. Beim Erkalten bildet sich eine goldgelbe Gallerte, welche bei weiterem Einengen ein goldgelbes Pulver gibt. Dieses goldgelbe Pulver läßt sich aus heißem Eisessig umkrystallisieren, ohne daß sich aber deutliche Krystalle bilden. Schmelzpunkt des goldgelben Pulvers 275°; es enthält pro Molekül Aminosäure $^1/_2$ Mol. Essigsäure.

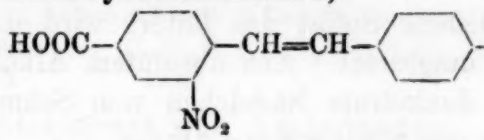
0,3183 g zeigten beim Erhitzen einen Gewichtsverlust von 0,0253 g.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_5N_2$, $^1/_2 CH_3COOH$:		Gefunden:
CH_3COOH	8,42	7,94 %.

0,2902 g essigsäurefreie Subst. gaben 20,9 ccm N bei 25° u. 760 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{14}O_5N_2$:		Gefunden:
N	8,58	8,26 %.

k) Benzoylaminosäure,

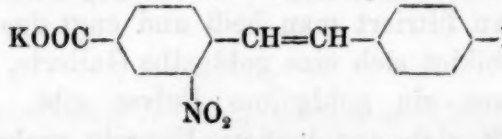


Man gibt zu einer Aufschlämmung von 2 g pulverisiertem 2-Nitro-4′-benzoylamino-4-cyanstilben eine Lösung von 20 g KOH in 100 ccm Wasser + 50 ccm Alkohol und erhitzt das Gemisch etwa 6 Stunden auf dem Wasserbade. Es bildet sich eine rote Lösung, die filtriert, mit Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade zur Vertreibung des Alkohols einige Zeit erhitzt wird. Dann wird die heiße Lösung, die das Kaliumsalz der 2-Nitro-4′-aminostilben-4-carbonsäure enthält, mit 8 g Benzoylchlorid versetzt und gut durchgeschüttelt. Nach einiger Zeit fällt ein brauner Niederschlag aus. Ohne diesen abzufiltrieren, säuert man das Reaktionsgemisch mit Essigsäure an, saugt die ausgeschiedene Benzoylaminosäure ab und befreit sie durch Wasserdampfdestillation von beigemengter Benzoesäure. Im Kolben bleibt ein rotbraunes Pulver zurück (Ausbeute 1,3 g), welches man aus Eisessig umkrystallisiert. Die reine Benzoylaminosäure bildet kleine, orangefarbene Kryställchen vom Schmp. 297°. Beim Erhitzen tritt weder eine Farben- noch eine Gewichtsänderung ein.

0,0989 g gaben 6,2 ccm N bei 26° und 758 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{16}O_5N_2$:		Gefunden:
N	7,21	7,14 %.

l) Kaliumsalz der Benzoylaminosäure,



Man löst das Kaliumsalz der 2-Nitro-4′-aminostilben-4-carbonsäure in heißer, verdünnter, wäßriger Kalilauge, gibt zur heißen Lösung das Zehnfache der berechneten Menge von Benzoylchlorid und schüttelt die rote Lösung 15 Minuten bis $^1/_2$ Stunde lang kräftig durch, indem man gleichzeitig dafür sorgt, daß das Reaktionsgemisch stets alkalisch reagiert. Es fällt so das Kaliumsalz der Benzoylaminosäure als goldgelber krystallinischer Niederschlag aus, welcher abgesaugt und im Exsiccator getrocknet wird. Das Salz enthält $1\,^1/_2$ Mol. Wasser,

welche beim Erwärmen abgegeben werden, ohne daß eine Farbänderung erfolgt.

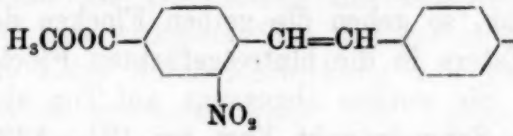
0,3507 g gaben bei 100° im Vakuum einen Gewichtsverlust von 0,0186 g.

Berechnet für $(C_{22}H_{15}O_5N_2)K$, $1\frac{1}{2}H_2O$:		Gefunden:
H_2O	5,96	5,30 %.

0,2039 g wasserfreies Salz gaben 0,0395 g K_2SO_4.

Berechnet für $(C_{22}H_{15}O_5N_2)K$:		Gefunden:
K	9,17	8,69 %.

m) Methylester der Benzoylaminosäure,



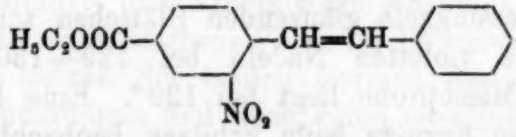
Man gibt zu 0,5 g 2-Nitro-4′-benzoylaminostilben-4-carbonsäure 25 ccm Methylalkohol und 16 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure und kocht das Gemisch 5 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Dann verdünnt man mit Wasser und saugt den Niederschlag ab. Dieser besteht aus einem Gemisch von gelbem 2-Nitro-4′-benzoylaminostilben-4-carbonsäuremethylester und rotem 2-Nitro-4′-aminostilben-4-carbon-säuremethylester, die sich leicht durch Umkrystallisieren aus Alkohol voneinander trennen lassen.

Der reine, aus Alkohol umkrystallisierte Benzoylaminosäuremethylester bildet kleine gelbe Nädelchen vom Schmp. 195°.

0,1226 g gaben 7,8 ccm N bei 23° und 756 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{18}O_5N_2$:		Gefunden:
N	6,97	7,30 %.

10. 2-Nitro-4′-dimethylaminostilben-4-carbonsäure-äthylester,



Ausgangsmaterial zur Darstellung des Äthylesters ist das o-Nitro-4′-dimethylamino-4-cyanstilben.[1]) Zur Veresterung dieses Nitrils (1 g) leitet man in seine Aufschlämmung in 65 ccm absolutem Alkohol unter Erwärmen auf dem Wasserbade einen

[1]) P. Pfeiffer, Ber. 48, 1808 (1915).

kräftigen Strom von Chlorwasserstoff ein. Ein geringer Teil des Nitrils löst sich beim Erwärmen mit oranger Farbe auf, der größte Teil aber geht in das hellgelbe, salzsaure Salz des Nitrils über. Im weiteren Verlauf der Reaktion entfärbt sich die orangefarbene Lösung und alles Nitril ist nun als salzsaures Salz vorhanden. Dann löst sich bei mehrstündigem weiterem Einleiten von HCl auf dem Wasserbade das salzsaure Salz des Nitrils allmählich auf, worauf dann bald das salzsaure Salz des Esters in dicken gelben Flocken ausfällt.

Gießt man nun den Kolbeninhalt in Wasser und übersättigt mit Ammoniak, so gehen die gelben Flocken des salzsauren Salzes des Esters in die blutrotgefärbten Flocken des Esters selbst über. Sie werden abgesaugt, auf Ton abgepreßt und getrocknet; ihr Schmelzpunkt liegt bei 121—122° (Ausbeute etwa 0,8 g).

Krystallisiert man den rohen Ester aus heißem Alkohol um, so erhält man im allgemeinen schöne, messinggelb glänzende Blättchen, die beim Verreiben ein braunoranges Pulver geben. Diese Blättchen kann man mehrfach aus heißem Alkohol umkrystallisieren, ohne daß sie sich verändern. Läßt man sie aber tagelang mit der alkoholischen Mutterlauge in Berührung, so verwandeln sie sich allmählich in schöne, violette Nadeln, die beim Verreiben ein violettes Pulver geben. Gelegentlich treten diese violetten Nadeln schon direkt bei der Krystallisation des rohen Esters neben den messinggelb glänzenden Blättchen auf. Beim Umkrystallisieren der violetten Nadeln aus Alkohol werden sie immer wieder unverändert zurückgewonnen.

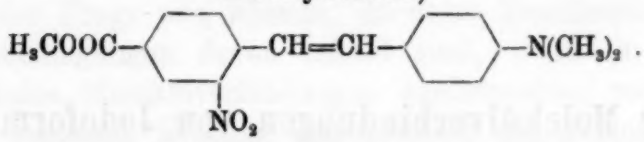
Von den beiden Formen des Esters ist die violette Form die schwerer lösliche, sie stellt die stabile Form dar. Die Lösungsfarben der beiden Esterformen in Alkohol sind identisch (orangerot). Die messinggelb glänzenden Blättchen schmelzen bei 128—129°, die violetten Nadeln bei 129—130°; der Schmelzpunkt der Mischprobe liegt bei 129°. Eine Farbenänderung der beiden Formen beim Erhitzen beobachtet man nicht; ihre Schmelzen besitzen die gleiche violette Farbe.

N-Bestimmung der violetten Form.

0,1050 g gaben 7,1 ccm N bei 14° und 762 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{20}O_4N_2$:		Gefunden:
N	8,24	8,06 %.

11. 2-Nitro-4′-dimethylaminostilben-4-carbonsäuremethylester,



Darstellung I. Man schlämmt 1 g 2-Nitro-4′-dimethylamino-4-cyanstilben in 50 ccm Methylalkohol auf und leitet unter Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler einen kräftigen Strom von Chlorwasserstoff ein. Es entsteht (vgl. hierzu die Darstellung des entsprechenden Äthylesters unter 10) das salzsaure Salz des gesuchten Esters, aus dem der freie Ester durch Einwirkung von Ammoniak als ziegelrotes Pulver gewonnen wird. Die Ausbeute an aus Alkohol umkrystallisiertem Ester betrug 0,8 g = 72 % der Theorie.

Darstellung II. Man erhitzt ein Gemisch von o-Nitro-p-toluylsäuremethylester, 0,5 g p-Dimethylaminobenzaldehyd und 10 Tropfen Piperidin 3 Stunden lang im Ölbade am Steigrohr auf 100–120° und krystallisiert das orangefarbene Reaktionsprodukt aus Alkohol um. Ausbeute an krystallisiertem Ester nur 0,2 g.

Auch dieser Ester tritt in zwei farbverschiedenen Formen auf. Löst man den Methylester in heißem Methylalkohol und kühlt die Lösung schnell ab, so erhält man ihn in Form bordeauxroter, glänzender Blättchen, die beim Verreiben ein bordeauxrotes Pulver geben; sie schmelzen bei 134°. Läßt man die Aufschlämmung der bordeauxroten Form in Methylalkohol mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so findet allmählich eine Umwandlung der bordeauxroten Krystalle in orangefarbene, glänzende Blättchen statt, die beim Verreiben in ein orangefarbenes Pulver übergehen und bei 134,5° schmelzen. Die Lösungsfarben der beiden Formen in Eisessig (orange) und in Methyl- und Äthylalkohol (ebenfalls orange) sind identisch. Die orangefarbene Form ist die schwerer lösliche. Beim Erhitzen zeigen die beiden Formen des Methylesters keine Farbenänderungen und auch keine Gewichtsabnahme.

N-Bestimmung der orangefarbenen Form.

0,0755 g gaben 5,7 ccm N bei 16° und 749 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_4N_2$:		Gefunden:
N	8,60	8,79 %.

Bonn, Chem. Institut der Universität, im November 1924.

Über Molekülverbindungen von Jodoform mit quartären Salzen.

Von

Wilhelm Steinkopf und **Rista Bessaritsch.**

2. Mitteilung.

[Aus dem organisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 8. Dezember 1924.)

Molekülverbindungen von Chloroform bzw. Jodoform an quartäre Ammonium- bzw. an Sulfoniumsalze sind schon lange verschiedene bekannt[1]), vor allem solche an Chinolinchlor-, -brom- und -jodalkylate, sowie an Triäthylsulfoniumchlorid, -bromid, -jodid und -hydroxyd. Steinkopf und Schwen[2]) haben dann auch solche von Arsonium-, Stibinium- und Phosphoniumsalzen kennen gelehrt. Sie alle enthalten die Komponenten im molekularen Verhältnis 1 : 1. Systematische Untersuchungen darüber, welche konstitutionellen Voraussetzungen erfüllt sein müssen, damit es zur Bildung einer solchen Molekülverbindung kommt, sind bisher nicht angestellt worden, so daß wir, worauf auch P. Pfeiffer[1]) hinweist, über ihre Konstitution nichts Bestimmtes aussagen können. Wir haben diese Lücke auszufüllen versucht, indem wir eine größere Anzahl quartärer Salze auf die Möglichkeit der Bildung derartiger Molekülverbindungen untersucht haben. Dabei haben wir nach dem „Austauschprinzip" das Zentralatom, die substituierenden Kohlenwasserstoffreste und das ionogen gebundene Halogen variiert, haben aber auch die Jodoformkomponente verändert, indem wir außer Bromoform und Chloroform auch Äthylenjodid und Chinone, die ja ebenfalls zur Bildung von Molekülverbindungen neigen, zur Einwirkung brachten. Wir sind uns

---

[1]) Pfeiffer, Organ. Molekülverbindungen. Stuttgart 1922, S. 251.
[2]) W. Steinkopf u. G. Schwen, Ber. 54, 2969 (1921).

wohl bewußt, daß unsere Versuche, bei denen wir stets auf isolierbare Molekülverbindungen hinarbeiteten, keine ideale Lösung der Frage sein können, da unter Umständen nur die Versuchsbedingungen daran schuld sind, wenn in manchen Fällen keine Molekülverbindungen nachzuweisen waren, daß also zur restlosen Klärung das Studium der Schmelzpunktsdiagramme hätte herangezogen werden müssen. Indessen sind ja ohnedies die Untersuchungen, so zahlreich sie auch sind, weitaus nicht erschöpfend, bedeuten also nur einen kleinen Schritt in dies komplizierte Gebiet, und da wir im allgemeinen stets unter ähnlichen Verhältnissen arbeiteten, die isolierten Molekülverbindungen auch fast gleiche Löslichkeiten zeigten, so dürften die erhaltenen Ergebnisse immerhin nicht ganz ohne Wert sein.

In den meisten Fällen wurden die beiden Komponenten in heißer, alkoholischer Lösung zusammengebracht, wobei die Molekülverbindung in meist fester Form ausfiel. Zuweilen gelang die Anlagerung nicht bei Verwendung fertiger quartärer Salze, sondern nur, wenn die tertiäre Base mit dem Halogenalkyl und dem Jodoform in Lösung zusammengebracht, also das quartäre Salz gleichsam im Entstehungszustande verwendet wurde. Versagte auch dies, so führte unter Umständen das Arbeiten ohne Lösungsmittel zum Ziel, wobei zuweilen monatelanges Stehenlassen der Komponenten notwendig war.

Von Kohlenwasserstoffresten haben wir gesättigte und ungesättigte (Allyl) aliphatische, aromatische (Phenyl) und aliphatisch-aromatische (Benzyl) eingeführt. Auch Derivate des Antipyrins und Chinolins haben wir dargestellt. Die Einführung des Allylrestes in Ammonium-, Arsonium- und Sulfoniumsalze zeigte sich ohne jeden Einfluß; so reagierten z. B. Tetraallyl- und Diallyldipropylammoniumjodid sowie Dipropylallyl- und Triallylsulfoniumjodid und Methylallyldiphenylarsoniumjodid glatt mit Jodoform im Verhältnis 1 : 1. Bei der Einführung schwererer Reste ergaben sich bei der Darstellung der entsprechenden Ammoniumsalze insofern Schwierigkeiten, als z. B. Triisobutylamin und Triisoamylamin mit Jodallyl in der Kälte nicht reagierten, in der Wärme aber statt des erwarteten Triisobutyl- bzw. Triisoamylallylammoniumjodids Diisobutylamin- bzw. Diisoamylaminjodhydrat entstanden. Ebenso

addierte sich sekundäres Octyljodid nicht an Triäthylamin, sondern letzteres wurde zum Diäthylaminjodhydrat abgebaut. Ähnliche Erscheinungen sind bekannt; z. B. reagiert Triisobutylamin mit Isobutylhalogenid unter Bildung von dem Halogenhydrat des Diisobutylamins und Isobutylen[1]), also nach der Gleichung:

$$(C_4H_9)_3N + X.C_4H_9 = (C_4H_9)_2NH.HX + 2C_4H_8, \quad (I)$$

während in anderen Fällen, z. B. bei der Einwirkung von Isobutylbromid auf Triisobutylamin die Reaktion schon bei der Bildung von Triisobutylaminbromhydrat stehen bleibt[2]):

$$(C_4H_9)_3N + BrC_4H_9 = (C_4H_9)_3N.HBr + C_4H_8. \quad (II)$$

In diesen Fällen handelte es sich um Komponenten mit gleichen, bei unseren Versuchen dagegen um solche mit verschiedenen Kohlenwasserstoffresten. Wären die Reaktionen analog Gleichung I verlaufen, so hätte z. B. aus Triisobutylamin und Allyljodid neben Diisobutylaminjodhydrat Isobutylen und Allen entstehen müssen,

$$(C_4H_9)_3N + C_3H_5J = (C_4H_9)_2NH.HJ + C_4H_8 + C_3H_4,$$

die sich beim Öffnen des Rohres durch Druck zu erkennen gegeben hätten. Da aber in keinem Falle Druck beobachtet wurde, hat wahrscheinlich Bildung höher molekularer Kohlenwasserstoffe stattgefunden, vielleicht im Sinne der Gleichung

$$(C_4H_9)_3N + C_3H_5J = (C_4H_9)_2NH.HJ + C_7H_{12}.$$

Isoliert wurden dieselben nicht.

Dagegen gelang die Darstellung des Äthyldiisobutylallylarsoniumjodids, das, obwohl es zwei Isobutylreste und einen ungesättigten Allylrest enthält, normal mit Jodoform reagierte.

Komplizierter lagen die Verhältnisse bei phenylhaltigen quartären Salzen. Ammoniumsalze mit einem Phenyl (z. B. Trimethylphenyl-[3]) und Diäthylallylphenylammoniumjodid) addieren Jodoform normal im Verhältnis 1:1. Enthält das Salz außer einem Phenyl noch eine Benzylgruppe (Beispiel Dimethylphenylbenzylammoniumjodid), so tritt Anlagerung im Ver-

---

[1]) H. Malbot, Ann. chim. phys. [6] 13, 548 (1888).
[2]) Hofmann u. Reimer, Ber. 3, 757 (1870).
[3]) Steinkopf u. Schwen, a. a. O.

hältnis 2 quartäres Salz : 3 Jodoform ein. Dasselbe ist bei Anwesenheit von zwei Phenylgruppen (Dimethyldiphenylammoniumjodid) der Fall; Triphenylamin lagert Jodoform und Jodalkyl auf keine Weise an.

Phenylhaltige Arsoniumsalze addieren dagegen Jodoform stets im Verhältnis 1 : 1, gleichgültig, ob sie 1, 2 oder 3 Phenyle enthalten. [Trimethylphenyl-[1]), Dimethyldiphenyl-, Methylallyldiphenyl-, Triphenylbenzyl- und Methyltriphenylarsoniumjodid[1]) sowie Methyltriphenylarsoniumbromid[1]).] Merkwürdigerweise ließ sich aus Diäthyldiphenylarsoniumjodid mit Jodoform kein Anlagerungsprodukt erhalten. Bei langem Stehen der Komponenten konnte lediglich die durch Jodoformzersetzung hervorgerufene Bildung des entsprechenden Ammoniumtrijodids festgestellt werden.

Auch die Einführung des Benzylrestes vermag die Erscheinungen zu komplizieren. In Ammoniumsalzen übt eine Benzylgruppe in Verbindung mit drei aliphatischen Resten keinen Einfluß aus: Triäthylbenzylammoniumjodid reagiert mit Jodoform im Verhältnis 1 : 1. Tritt aber eine Phenylgruppe hinzu (Dimethylphenylbenzylammoniumjodid), so bildet sich ein Additionsprodukt im Verhältnis 2 : 3; dasselbe ist bei Anwesenheit dreier Benzylreste (Methyltribenzylammoniumjodid) der Fall. Auch Tribenzylaminjodhydrat lagert Jodoform im Verhältnis 2 : 3 an, während z. B. Trimethylaminjodhydrat[2]) normal 1 Mol. Jodoform addiert. Dagegen war es nicht möglich, mit Trimethylaminchlorhydrat oder Triäthylaminbromhydrat Anlagerungsprodukte zu erhalten.

Von Arsoniumsalzen wurden bisher nur solche mit einem Benzyl untersucht. Dabei verhält sich das Dimethylbenzylphenylarsoniumjodid analog der entsprechenden Ammoniumverbindung (2 : 3); die Einführung einer zweiten und dritten Phenylgruppe (Methylbenzyldiphenyl- und Benzyltriphenylarsoniumjodid) stellt aber das Verhältnis 1 : 1 wieder her.

Triäthylbenzylphosphoniumjodid lagert Jodoform normal (1 : 1) an.

In manchen Fällen, besonders bei quartären Salzen mit vier verschiedenen Substituenten (z. B. bei Methylbenzylallyl-

[1]) Steinkopf u. Schwen, a. a. O.

[2]) Einhorn u. Prettner, Ann. Chem. 334, 210 (1904).

phenylarsoniumjodid und Methylpropylallylphenylarsoniumjodid, aber auch bei Dimethyläthylphenylammonium-, Diäthylallylphenylammonium- und Methylallyldiphenylarsoniumjodid) wurden die Additionsverbindungen nur in öliger Form erhalten. Daß hier in der Tat analoge Additionsverbindungen vorliegen, wurde durch Analyse des öligen Diäthylallylphenylammoniumjodid–Jodoforms sowie des Methyläthylallylphenylarsoniumjodid–Jodoforms bewiesen.

Von quartären Bromiden wurden bisher nur Methyläthyldiphenyl- und Diäthyldiphenylarsoniumbromid geprüft; beide lagerten, wie auch das früher untersuchte Trimethylphenylarsoniumbromid[1]), kein Jodoform an. Quartäre Chloride wurden jetzt nicht untersucht; daß Tetraäthylammonium-, Trimethylphenylarsonium- und Methyltriphenylarsoniumchlorid nicht reagieren, wurde schon früher gezeigt.[1]) Daß aber in manchen Fällen auch bei Bromiden und Chloriden die Fähigkeit zur Bildung entsprechender Molekülverbindungen vorhanden ist, beweist das Verhalten von Methyltriphenylarsonium-[1]), Tetraäthylphosphonium-[1]) und Triäthylsulfoniumbromid[2]) sowie von Triäthylsulfoniumchlorid.[2])

Daß auch Bromoform mit quartären Salzen Anlagerungsverbindungen zu bilden vermag, konnten wir beim Tetrapropylammoniumjodid und beim Chinolinjodäthylat zeigen. Dimethyldiphenylarsoniumjodid reagierte dagegen nicht mit.

Molekülverbindungen mit Chloroform sind von Halogenalkylaten des Chinolins mehrere schon früher dargestellt.[3]) Uns gelang die Darstellung des Tetrapropylammoniumjodid-Chloroforms, während die Reaktion beim Tetraallylammoniumjodid versagte.

Wir haben auch prüfen wollen, ob es möglich ist, bei der Einwirkung von Jodalkyl auf ein Anlagerungsprodukt einer tertiären Base an Jodoform zu koordinationsisomeren Molekülverbindungen etwa im Sinne der Gleichungen

$$J[R_4N] + J_3CH = J[R_4N] \ldots J_3CH;$$
$$[R_3N \ldots J_3CH] + RJ = [R_3N \ldots J_3CH] \ldots RJ$$

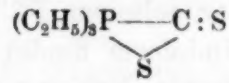
[1]) Steinkopf u. Schwen, a. a. O.

[2]) Pfeiffer, a. a. O.; Farbenfabriken vorm. Bayer & Co., Chem. Zentralbl. 1898, II, 524.

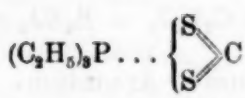
[3]) Pfeiffer, a. a. O.; Emil Jacobsen, Diss. Zürich 1908.

zu kommen. Von den verschiedenen in der Literatur beschriebenen Additionsverbindungen von Jodoform an tertiäre Basen fanden wir aber nur eine, das Triäthylamin–Jodoform, die angeblich das hierfür erforderliche Molekülverhältnis 1 : 1 besitzt.[1]) Bei der Nachprüfung dieser Angabe gelang es uns indessen nur, eine Verbindung der Form $2(C_2H_5)_3N.3J_3CH$ zu erhalten. Jodäthyl ließ sich daran nicht addieren. Von anderen sekundären und tertiären Aminen wurden Diphenylamin, Triisobutylamin und Triphenylamin untersucht. Sie alle reagierten mit Jodoform nicht.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten von Triäthylphosphin–Schwefelkohlenstoff gegen Jodoform. Da die Verbindung bekanntlich 1 Mol. Jodmethyl aufzunehmen vermag, dachten wir, daraus auch eine Molekülverbindung der Form $(C_2H_5)_3P.CS_2 \ldots J_3CH$ darstellen zu können. Es tritt auch in alkoholischer Lösung sofort Reaktion ein: das dabei entstehende citronengelbe Produkt erweist sich aber als eine Verbindung von Triäthylphosphin und Jodoform der Formel $2(C_2H_5)_3P \ldots 3J_3CH$. Das Jodoform verdrängt also leicht und glatt die Schwefelkohlenstoffkomponente, die demnach sehr locker gebunden sein muß. Das scheint uns gegen die Hantzschsche Auffassung[2]) zu sprechen, der dem Triäthylphosphin–Schwefelkohlenstoff bekanntlich die Formel



eines Triäthylphosphoniumthiocarbonsäureanhydrids gegeben hat. Offenbar sind aber Triäthylphosphin und Schwefelkohlenstoff darin nur durch Nebenvalenzen verbunden, d. h., es liegt in dem Körper auch eine Molekülverbindung vor, der man wohl bei dem symmetrischen Bau des Schwefelkohlenstoffs am besten die Formel



zuerteilen wird. Die koordinative Bindung dürfte die Farbigkeit des Körpers mindestens so gut erklären wie die Hantzschsche

---

[1]) Dehn u. Conner, Am. Soc. **34**, 1411 (1912).
[2]) Hantzsch u. Hibbert, Ber. **40**, 1510 (1907).

Annahme eines Dreirings, besonders da sie nur ein Analogiefall zahlreicher Verbindungen ist. Die verschiedenen, von Hantzsch angegebenen Umsetzungen, z. B. mit Salzsäure, sprechen nicht gegen sie, denn wir sind ja heute gewohnt, in vielen Fällen Anlagerungsverbindungen als die Vorstufen chemischer Reaktionen anzunehmen.

Eine solche leichte Verdrängung der Komponente aus einer Molekülverbindung durch Jodoform wurde übrigens auch bei dessen Einwirkung auf Trimethylsulfoniumtrijodid beobachtet, wobei dasselbe Trimethylsulfoniumjodid–Jodoform entstand, das man durch Addition von Jodoform an Trimethylsulfoniumjodid erhält. Und die Trijodide kann man doch wohl nicht anders denn als Molekülverbindungen von Jod und quartären Jodiden auffassen.

Wir haben auch versucht, das Triäthylphosphin–Jodoform durch direkte Synthese aus den Komponenten herzustellen, erhielten dabei aber einen Körper, der um etwa 6° höher schmolz, etwas heller aussah und bei der Analyse stets etwas zu hohe C- und H-Werte aufwies, die aber auf keine stöchiometrische Formel gut paßten. Mehrfaches Umkrystallisieren änderte daran nichts.

Triäthylphosphinsulfid lagert kein Jodoform an; wohl aber bildet sein Jodmethylat ein Jodoformadditionsprodukt, und zwar liegt hier einer der seltenen Fälle vor, in dem 1 Mol quartäres Salz 2 Mole Jodoform bindet.

Jodacetonitril, dessen Neigung zur Anlagerung gegenüber Silbernitrat von Scholl und Steinkopf[1]) gezeigt werden konnte, reagierte mit Tetrapropylammoniumjodid nicht.

Äthylenjodid verhielt sich quartären Jodiden gegenüber völlig anders: unter spontaner Äthylenentwicklung entstanden die Trijodide der entsprechenden Salze:

$$R_4NJ + C_2H_4J_2 = R_4NJ_3 + C_2H_4.$$

Das war bei Ammonium-, Arsonium- und Sulfoniumjodiden sowie beim Antipyrinjodmethylat der Fall. Aber auch die Hydrojodide primärer, sekundärer und tertiärer Amine reagierten in gleicher Weise. Die Erscheinung erinnert an die von

[1]) R. Scholl u. W. Steinkopf, Ber. 39, 4393 (1906).

Finkelstein[1]) beobachtete Bildung von Äthylen bei der Einwirkung von Jodnatrium auf Äthylenbromid. Dort wurde schon die Bildung von Natriumtrijodid angenommen, es konnte aber wegen seiner leichten Löslichkeit nicht nachgewiesen werden. Unsere Versuche sind der Analogiebeweis für jene Annahme. Die Erscheinung ist wohl weniger auf den Einfluß der Jodionen[2]), als darauf zurückzuführen, daß das Jod in den Trijodiden sowohl der quartären Jodide wie des Jodnatriums fester sitzt als im Äthylenjodid und anderen labilen organischen Jodverbindungen.

Es war immerhin möglich, daß die Reaktion über die primäre Bildung von Molekülverbindungen der Form $R_4NJ..C_2H_4J_2$ verlaufen würde, doch konnten solche auch beim Arbeiten bei Zimmertemperatur nicht beobachtet werden. Andere Dijodide, wie Methylenjodid und Dijodpentan, reagierten mit Tetrapropylammoniumjodid überhaupt nicht.

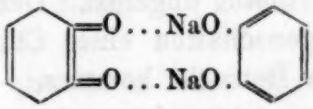
Wir haben dann auch noch Chinone mit quartären Salzen zur Reaktion zu bringen versucht, um zu prüfen, ob analoge Molekülverbindungen entstünden wie mit Jodoform, und um dadurch eventuell, da die Art der Bindung von Molekülverbindungen von Chinonen durch die Arbeiten P. Pfeiffers über Chinhydrone weitgehend geklärt ist[3]), auf die Konstitution

---

[1]) Finkelstein, Ber. 43, 1528 (1910).

[2]) Slator, Soc. 85, 1697 (1904).

[3]) Neuerdings stellen St. Goldschmidt u. F. Christmann, Ber. 57, 711 (1924), erneut die alte Chinhydronformel von Willstätter u. Piccard zur Diskussion auf Grund der Auffindung von Chinhydronsalzen, die sich von den Chinhydronen selbst wesentlich, insbesondere durch die Intensität der Farbe unterscheiden. Sie erklären diese Eigenschaften in unserer Ansicht nach durchaus berechtigter Weise durch komplexe Bindung der Metallatome im Sinne der Formel



In bestimmten Fällen halten sie eine Verkettung im Pfeifferschen Sinne nicht für ausgeschlossen.

Das Umgekehrte scheint uns das Richtige zu sein. Gerade die Verschiedenheit der Eigenschaften, besonders der Farbe der Chinhydrone und ihrer Salze zeigt nach allem, was wir insbesondere aus den Hantzschschen Arbeiten über die Konstitution von Säuren und Salzen

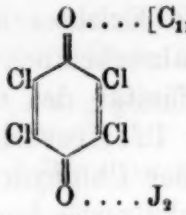
der Jodoformanlagerungsprodukte einen Rückschluß ziehen zu können. Indessen verlief die Reaktion wenigstens von p-Benzochinon mit Dimethyl- und Diäthyldiphenylarsoniumjodid sowie mit Tetraäthylphosphoniumjodid in essigsaurer Lösung ganz anders. Die sich infolge Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen quartärem Jodid und Essigsäure und quartärem Acetat und Jodwasserstoffsäure in der Lösung befindliche Jodwasserstoffsäure reduzierte einen Teil des Chinons zu Hydrochinon, das mit weiterem Chinon Chinhydron lieferte, während das dabei freiwerdende Jod sich an einem Teil des Jodids unter Bildung des entsprechenden Trijodids anlagerte.

Bei der Einwirkung von Chinon auf Chinolinjodäthylat entstand außer Chinhydron ein brauner Körper vom Schmelzpunkt 109—110°, dessen Konstitution noch nicht aufgeklärt werden konnte. Die Analysenresultate weisen auf die Formel $C_{17}H_{18}N_2J_5$ hin (ber. C 23,05; H 2,03; N 3,16; J 71,75; gef. C 23,18; H 2,21; N 3,11; J 72,38). Er soll noch weiter untersucht werden.

Dagegen gelang es, bei der Einwirkung von Chloranil auf Chinolinjodäthylat zu einer Molekülverbindung zu kommen. Auch hier verlief die Reaktion zunächst wie oben angegeben unter Reduktion des Chloranils zu Tetrachlorhydrochinon. Da aber diese beiden kein Chinhydron zu bilden vermögen, entstand gleichzeitig ein Anlagerungsprodukt von 1 Mol Chloranil + 1 Mol Chinolinjodäthylat + 1 Mol Jod. Der Körper bildet blauschwarze Krystalle von großer Zersetzlichkeit. Schon beim Verdunsten der in der Kälte hergestellten alkoholischen Lösung zerfällt er unter Abgabe von Jod, das demnach sehr locker gebunden ist. Bei längerem Digerieren mit warmem Alkohol gehen Chinolinjodäthylat und Jod in Lösung und Chloranil bleibt ungelöst. Der Körper hat demnach durchaus die Eigenschaften eines Chinhydrons, für das die beiden Formeln in Betracht kommen:

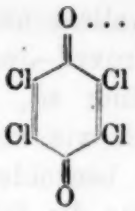
---

wissen, daß die beiden konstitutionell verschieden sein müssen. Und da die Eigenschaften der Chinhydronsalze durch die Goldschmidt-Christmannsche Formulierung gut wiedergegeben werden, gewinnt die Pfeiffersche Deutung der freien Chinhydrone dadurch noch an Wahrscheinlichkeit.



I.

bzw.

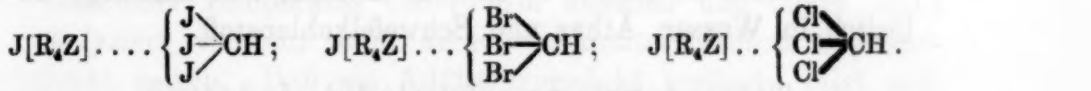


II.

Dabei erscheint bei der außerordentlichen Labilität des Jods Formel I als die wahrscheinlichere.

Gesetzmäßigkeiten lassen sich aus den vorliegenden Versuchen noch nicht ableiten. Fest steht, daß die Bildung von Molekülverbindungen zwischen quartären Salzen und Jodoform im Molekularverhältnis 1:1 und 2:3 stattfindet. Ob dabei alle Ammoniumsalze mit einem Phenyl und einem Benzyl bzw. mit 2 Phenylen und alle Tribenzylalkylammoniumsalze Verbindungen im Verhältnis 2:3 bilden, muß noch geprüft werden, ebenso wie sich Dibenzylverbindungen der Ammoniumsalze und Di- und Tribenzylderivate der Arsoniumsalze verhalten. Systematische Untersuchungen in der Phosphonium- und Stibiniumreihe werden durch die Schwierigkeit der Beschaffung der Ausgangsmaterialien erschwert.

Fest steht auch, daß sich Jodoformverbindungen leichter bilden und daß sie beständiger sind als solche von Chloroform und Bromoform. Da die Haftfestigkeit der Halogene am Kohlenstoff in der Reihenfolge Cl—Br—J abnimmt[1]), zeigt das wohl, daß die koordinative Bindung des Jodoforms, Bromoforms und Chloroforms an die quartären Salze durch Vermittlung der Restaffinitäten der 3 Halogene zustande kommt, wobei die verschiedene Beständigkeit in folgenden Formeln ihren Ausdruck findet:



Welche Stelle der quartären Salze die koordinative Bindung vermittelt, ist noch nicht mit Sicherheit zu sagen. Von Einfluß auf die Bildungsmöglichkeit sind offenbar sowohl die Zentralatome wie die substituierenden Kohlenwasserstoffreste wie auch die ionogen gebundenen Halogene. Daß die Bindung

[1]) Staudinger u. Anthes, Ber. 46, 1421 (1913).

nicht von denen allein ausgeht, zeigt die Existenz des Triäthylsulfoniumhydroxyd–Jodoforms.[1]) Wahrscheinlich liegen die Verhältnisse hier so, daß die Restaffinität des Gesamtkomplexes, ähnlich wie man es nach der Pfeifferschen Anschauung für die benzoide Komponente der Chinhydrone annimmt, Ursache für die Bildung der Molekülverbindungen ist. Dafür spricht ja auch die Existenz der chinhydronartigen Molekülverbindung von Chinolinjodäthylat, Chloranil und Jod, mag diese nun der Formel I oder II entsprechen.

Weitere systematische Untersuchungen sollen versuchen, Aufklärung über diese Fragen zu bringen.

Herrn Dr. Boëtius danken wir für verschiedene Mikroanalysen.

Versuche.

Tetraäthylammoniumjodid–Jodoform,

$J[(C_2H_5)_4N] \ldots J_3CH$.

2,57 g Tetraäthylammoniumjodid in 15 ccm absolutem Alkohol und 3,94 g Jodoform in 40 ccm Alkohol heiß zusammengegeben. Der ausfallende Körper (Ausbeute quantitativ) krystallisiert aus absolutem Alkohol in citronengelben, fahnenförmigen Krystallen, die sich bei 150° bräunen, bei 180° schwarz werden und bei 198—200° schmelzen.

0,1721 g gaben 0,2477 g AgJ.
5,129 mg „ 0,0833 ccm N bei 20° und 753 mm.

Berechnet für $C_9H_{21}NJ_4$:		Gefunden:
J	78,03	77,78 %
N	2,15	1,87 „ .

Substanz ist löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Äther und Schwefelkohlenstoff.

Tetrapropylammoniumjodid–Jodoform,

$J[(C_3H_7)_4N] \ldots J_3CH$.

Aus 1,05 g Tetrapropylammoniumjodid in 5 ccm Alkohol und 1,32 g Jodoform in 14 ccm Alkohol in der Hitze. Beim Erkalten hellorange Nadeln. Ausbeute quantitativ. Aus ab-

[1]) Pfeiffer, a. a. O.

solutem Alkohol leuchtendgelbe Blättchen. Schmelzen im vorgeheiztem Bade bei 181—182°.

0,1345 g gaben 0,1800 g AgJ.
5,328 mg „ 0,0784 ccm N bei 20° und 744 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{29}NJ_4$:		Gefunden:
J	71,85	71,86 %
N	1,98	1,68 „ .

Löslichkeit wie beim Tetraäthylderivat.

Tetrapropylammoniumjodid–Bromoform, $J[(C_3H_7)_4N] \ldots Br_3CH$.

1 g Tetrapropylammoniumjodid wurden in etwa 5 g Bromoform durch gelindes Erwärmen gelöst. Die rotbraune Lösung scheidet nach $^1/_2$ Stunde zentimeterlange, prismenartige Krystalle aus. Schmp. 76—77°. Der Körper läßt sich unzersetzt nicht umkrystallisieren. Äther bewirkt sofortige Zersetzung. Unter Wasser ist er ziemlich beständig; nach und nach wird Tetrapropylammoniumjodid herausgelöst. Bei längerem Liegen an der Luft verdunstet das Bromoform und quartäres Jodid bleibt zurück. In Alkohol und Eisessig sehr leicht, in Benzol und Schwefelkohlenstoff so gut wie unlöslich. Zur Analyse wurde das Bromoform bei 70—100° und 14—16 mm Druck bis zur Gewichtskonstanz abgedunstet.

0,1804 g verloren 0,0802 g $CHBr_3$.

Berechnet für $C_{13}H_{29}NJBr_3$:		Gefunden:
$CHBr_3$	44,70	44,45 %.

Tetrapropylammoniumjodid–Chloroform.

Wird aus einer Lösung von Tetrapropylammoniumjodid in der doppelten Menge Chloroform das Lösungsmittel abgedunstet, so hinterbleiben weiße Blättchen, die schon bei gewöhnlicher Temperatur Chloroform abgeben und daher nicht analysiert wurden, auch keinen charakteristischen Schmelzpunkt zeigen. Daß ein Additionsprodukt vorliegt, zeigt sich beim Erwärmen mit Wasser, wobei das quartäre Jodid in Lösung geht und Chloroform sich abscheidet.

Diallyldipropylammoniumjodid–Jodoform, $J[(C_3H_5)_2(C_3H_7)_2N] \ldots J_3CH$.

Diallyldipropylammoniumjodid: 5 g Dipropylallylamin und 6 g Allyljodid scheiden wenige Minuten nach dem

Zusammengeben Krystalle aus. Am nächsten Tage werden sie aus 15 ccm Alkohol mit Äther gefällt. Ausbeute 10,5 g. Zersetzen sich nach nochmaligem Umfällen bei 211°, ohne zu schmelzen.

0,1790 g gaben 0,1360 g AgJ.

Berechnet für $C_{12}H_{24}NJ$:		Gefunden:
J	41,10	41,07 %.

Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Heiße Lösungen von 1,03 g des Jodids in 4 ccm Alkohol und 1,32 g Jodoform in 14 ccm Alkohol werden zusammengegeben und filtriert. Nach 5 Minuten fällt die Molekülverbindung in winzigen, ockergelben Nadeln. Sintert bei 147°; schmilzt bei 153°.

0,1314 g gaben 0,1766 g AgJ.
4,144 mg „ 0,0803 ccm N bei 27° und 749 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{25}NJ_4$:		Gefunden:
J	72,26	72,63 %
N	1,99	2,17 „ .

Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Äther.

Tetraallylammoniumjodid–Jodoform, $J[(C_3H_5)_4N] \ldots J_3CH$.

Das dafür nötige, von Cahours und Hofmann[1]) erwähnte Tetraallylammoniumjodid ist nirgends näher beschrieben worden. 8,4 g Allyljodid wurden mit 20 ccm 25 prozent. Ammoniak unter zeitweiligem Schütteln im Dunkeln stehen gelassen, wobei es völlig in Lösung ging. Mit starker Kalilauge wurde das Jodid als Öl ausgefällt, das bald erstarrte. Durch zweimaliges Ausfällen mit Äther aus der alkoholischen Lösung wurde es in langen Nadeln vom Schmp. 127—128° erhalten.

0,0626 g gaben 0,0478 g AgJ.

Berechnet für $C_{12}H_{20}NJ$:		Gefunden:
J	41,64	41,28 %.

Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig.

---

[1]) Ann. Chem. **102**, 305 (1857).

Heiße Lösungen von 1,02 g Jodid in 5 ccm Alkohol und 1,32 g Jodoform in 13 ccm Alkohol scheiden das Additionsprodukt als gelben, käsigen Niederschlag aus. 1 g des Rohproduktes gibt aus 15 ccm heißem absoluten Alkohol bei geringer Abkühlung braungelbe Nädelchen vom Sinterungsp. 155° und Schmp. 161—162°. Bei mehrtägigem Stehen fallen noch schön ausgebildete, dunkelrubinrote Tetraeder des gleichen Körpers aus, aber vermengt mit Verunreinigungen, von denen sie nur mechanisch getrennt werden können.

0,1288 g gaben 0,1734 g AgJ.
0,1486 g „ 2,6 ccm N bei 19° und 751,5 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{21}NJ_4$:		Gefunden:
J	72,67	72,73 %
N	2,00	2,02 „ .

Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Äther und Benzol.

Triäthylbenzylammoniumjodid–Jodoform,
$J[(C_2H_5)_3(C_6H_5CH_2)N] \ldots J_3CH$.

Das dafür nötige Triäthylbenzylammoniumjodid wurde durch Zusammengeben gleicher Moleküle Triäthylamin und Benzyljodid[1]) erhalten. Der ausfallende Krystallkuchen wurde nach $^1/_4$ Stunde auf Ton getrocknet und aus Alkohol–Äther krystallisiert. Lange Nadeln vom Schmp. 168,5°, vorher Sintern.

0,1765 g gaben 0,1295 g AgJ.

Berechnet für $C_{13}H_{22}NJ$:		Gefunden:
J	39,81	39,66 %.

1,07 g des Jodids in 4 ccm absolutem Alkohol heiß mit 1,32 g Jodoform in 14 ccm Alkohol versetzt. Ein beim Ab-

[1]) Benzyljodid, das nach Cannizzaro, Gazz. chim. 6, 38 (1876), aus Benzylalkohol und Jodphosphor, nach V. Meyer, Ber. 10, 311 (1877), aus Benzylchlorid und Jodkalium in Alkohol gewonnen wird, läßt sich leicht durch Zugabe von 25,3 g Benzylchlorid zu einer Lösung von 30 g Jodnatrium in Aceton, 2—3 stündiges Stehenlassen und kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade erhalten. Filtriert man vom Kochsalz ab und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, so erstarrt der Rückstand entweder von selbst, oder nach dem Abkühlen mit Kältemischung zu zentimeterlangen, farblosen Nadeln von Benzyljodid vom Schmp. 24°. Ausbeute 90% der Theorie.

kühlen sich ausscheidendes dickes Öl wird bald fest. Ausbeute quantitativ. Aus Alkohol bräunlichgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 105°.

0,1735 g gaben 0,2289 g AgJ.

Berechnet für $C_{14}H_{23}NJ_4$:		Gefunden:
J	71,24	71,30 %.

Dimethylbenzylphenylammoniumjodid–Jodoform,

$2J[(CH_3)_2(C_6H_5CH_2)(C_6H_5)N] \ldots 3J_3CH$.

Für das Dimethylbenzylphenylammoniumjodid fanden wir statt des in der Literatur[1]) angegebenen Schmelzpunktes von 165° auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol einen solchen von 156°. Daß unser Produkt rein war, zeigte die Analyse.

0,1866 g gaben 0,1290 g AgJ.

Berechnet für $C_{15}H_{18}NJ$:		Gefunden:
J	37,46	37,37 %.

0,83 g des Jodids, durch gelindes Erwärmen in 15 ccm absolutem Alkohol gelöst, und 0,96 g Jodoform in 20 ccm Alkohol wurden bei 20—25° zusammengegeben. Von den bei kurzem Stehen gebildeten Kryställchen wurde abfiltriert. Das nach 12 stündigem Stehen gebildete zähe Öl wurde beim Reiben und weiterem 12 stündigen Stehen zu hellgelben Krystallen (1,2 g), die aus 25—30° warmem Alkohol (10 ccm auf 0,55 g Substanz) in glänzenden, gelben, zu Rosetten angeordneten Nadeln anschossen.

0,1213 g gaben 0,1688 g AgJ.
7,120 mg „ 0,1049 ccm N bei 19° und 753 mm.

Berechnet für $C_{33}P_{39}N_3J_{11}$:		Gefunden:
J	75,13	75,22 %
N	1,50	1,71 „ .

Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Äther und Benzol.

Diäthylallylphenylammoniumjodid–Jodoform,

$J[C_2H_5)_2(C_3H_5)(C_6H_5)N] \ldots J_3CH$.

Heiße Lösungen von 1,06 g Diäthylallylphenylammoniumjodid in 4 ccm Alkohol und 1,32 g Jodoform in 15 ccm Alkohol

[1]) H. O. Jones, Chem. Zentralbl. 1904, I, 438.

geben ein dickes, braungelbes Öl, das auch beim Arbeiten in der Kälte in großer Verdünnung entsteht und erst im Laufe von 3 Monaten größtenteils zu einer harten Kruste erstarrt. Der Körper zeigt die gleichen Löslichkeitserscheinungen wie die analogen Molekülverbindungen, läßt sich aber durch Umkrystallisieren nicht reinigen. Daher wurde das Rohrodukt analysiert.

0,3324 g gaben 0,4422 g AgJ.

Berechnet für $C_{14}H_{21}NJ_4$:		Gefunden:
J	71,45	71,90 %.

Dimethyldiphenylammoniumjodid-Jodoform,
$2\,J[(CH_3)_2(C_6H_5)_2N] \ldots 3J_3CH.$

Heiße Lösungen von 1 g Dimethyldiphenylammoniumjodid in 35 ccm Alkohol und 1,24 g Jodoform in 13 ccm Alkohol, nach 5 Minuten filtriert und dann mit etwas in einem Vorversuch erhaltenen Additionsprodukt geeimpft, geben goldgelbe Tafeln; Ausbeute etwa 50 % des angewandten Materials. Schmilzt bei 98° zu einer dunkelorangeroten Flüssigkeit, die bei 100—102° über Schmutziggrün schön grün wird und sich schließlich unter Aufschäumen zersetzt. Denselben Körper erhält man durch Zusammengeben von 0,6 g Methyldiphenylamin, 1,36 g Jodoform und 2 g Jodmethyl. Nach 8 Wochen ist das Ganze zu einem festen, braunen Kuchen erstarrt, der, auf Ton gepreßt, mit Wasser, dann mit Äther mehrmals gewaschen und aus absolutem Alkohol krystallisiert wird. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt wie oben.

5,413 mg gaben 0,0843 ccm N bei 23° und 747 mm.
0,1443 g „ 0,2035 g AgJ.

Berechnet für $C_{31}H_{35}N_2J_4$:		Gefunden:
N	1,53	1,77 %
J	76,26	76,23 „ .

Tribenzylaminjodhydrat–Jodoform,
$2\,JH\,.\,(C_6H_5)_3N \ldots 3J_3CH.$

Heiße Lösungen von 2,08 g Tribenzylaminjodhydrat in 12 ccm Alkohol und 2 g Jodoform in 20 ccm Alkohol beginnen nach etwa $^1/_2$ Stunde ein Öl abzuscheiden, das im Laufe von Stunden krystallinisch wird. Auch aus der Lösung schieden

sich reichlich gelbliche Krystalle ab. Ausbeute 3 g. Schmelzpunkt 108°. Beim Umkrystallisieren wird es leicht gespalten.

0,1613 g gaben 0,2060 g AgJ.

Berechnet für $C_{45}H_{47}N_2J_{11}$:		Gefunden:
J	69,43	69,02 %.

Methyltribenzylammoniumjodid–Jodoform,
$2J[(CH_3)(C_6H_5CH_2)_3N] \ldots 3J_3CH$.

Aus heißen Lösungen von 1,03 g Methyltribenzylammoniumjodid in 20 ccm absolutem Alkohol und 1 g Jodoform in 10 ccm Alkohol fallen sofort gelbe, prismatische Nadeln (1,7 g). Durch Umkrystallisieren wurde der Schmelzpunkt von 161—162° nicht geändert.

7,980 mg gaben 0,098 ccm N bei 22° und 746 mm.
0,2584 g „ 0,3251 g AgJ.

Berechnet für $C_{47}H_{51}N_2J_{11}$:		Gefunden:
N	1,37	1,40 %
J	68,48	68,21 „ .

Verhältnismäßig leicht löslich in Alkohol (längeres Kochen damit spaltet in die Komponenten), Eisessig und Aceton, unlöslich in Äther, Benzol und Wasser.

Antipyrinjodmethylat–Jodoform,
$J[C_{12}H_{15}ON_2] \ldots J_3CH$.

Eine heiße Lösung von 1,32 g Jodoform in 15 ccm Alkohol gibt mit einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung von Antipyrinjodmethylat sehr rasch Öltropfen, die zu winzigen Nadeln erstarren (1,8 g). Aus absolutem Alkohol leuchtendgelbe Nadeln vom Schmp. 128° unter Zersetzung.

7,727 mg gaben 0,2509 ccm N bei 19° und 746 mm.
0,2827 g „ 0,3670 g AgJ.

Berechnet für $C_{13}H_{16}ON_2J_4$:		Gefunden:
N	3,87	3,98 %
J	70,18	70,17 „ .

Der Körper riecht schwach nach Jodoform; Wasser spaltet beim Kochen leicht. Er ist ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol und Eisessig, sehr schwer in heißem Benzol, unlöslich in Wasser und Äther.

Chinolinjodäthylat–Jodoform,

$J[(C_2H_5)(C_9H_7)N] \ldots J_3CH.$

Angewandt: 1 g Chinolinjodäthylat in 4 ccm absolutem Alkohol und 1,32 g Jodoform in 10 ccm Alkohol. Aus der heißen Lösung fällt sofort ein voluminöser, gelber Niederschlag. Ausbeute 2 g. Der Schmelzpunkt von 165—166° wird durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol nicht erhöht.

0,1168 g gaben 0,1623 g AgJ.

Berechnet für $C_{12}H_{12}NJ_4$:		Gefunden:
J	74,81	75,08 %.

Schwer löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig, unlöslich in Äther und Wasser.

Chinolinjodäthylat–Bromoform,

$J[(C_2H_5)(C_9H_7)N] \ldots Br_3CH.$

Angewandt: 1 g Chinolinjodäthylat in 4 ccm heißem Alkohol und 0,9 g Bromoform. Sofort fällt ein schwachgelber Niederschlag aus (2 g). Aus Alkohol lange, schwachgelbe Nadeln. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes von 146—147° bleibt dabei unverändert. Im geschlossenen Röhrchen aufbewahrt ist der Körper noch nach $1^1/_2$ Jahren unverändert.

0,1910 g verloren in 8 Stunden bei 98—100° und 30 mm Druck 0,0893 g $HCBr_3$.

Berechnet für $C_{12}H_{13}NJBr_3$:		Gefunden:
$HCBr_3$	47,02	46,75 %.

Gegen organische Lösungsmittel ist der Körper empfindlich; er wird dadurch leicht in die Komponenten gespalten.

Triäthylamin–Jodoform,

$2(C_2H_5)_3N \ldots 3J_3CH.$

Zu einer abgekühlten Lösung von 3,94 g Jodoform in 30 ccm absolutem Äther wurden 1,3 g Triäthylamin, in 4—5 ccm Äther gelöst, gegeben. Nach etwa 5 Stunden fielen bräunlichgelbe Nadeln aus, deren Menge sich im Laufe von 4 Tagen vermehrte. Nach dem Waschen mit wenig Äther bestanden sie zum Teil aus gut ausgebildeten hellgelben, zum Teil aus dunkelbraungelben, durch eine gummiartige Masse verunreinigten Krystallen. Sie wurden mechanisch getrennt, für sich auf Ton gebreitet und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Dabei

lieferten beide schwachgelbe, gut ausgebildete Nadeln vom Schmp. 81—83°.

7,365 mg gaben 0,1137 ccm N bei 21° und 754 mm.
0,1334 g „ 0,2025 g AgJ.

Berechnet für $(C_2H_5)_3N.HCJ_3$:	$2(C_2H_5)_3N.3HCJ_3$:	Gefunden:
N 2,83	2,02	1,78 %
J 76,97	82,58	82,05 „ .

Der Körper besitzt also nicht die Zusammensetzung des von Dehn und Conner[1]) angegebenen von 1 Amin : 1 Jodoform, sondern von 2 Amin : 3 Jodoform. Er ist in den üblichen Lösungsmitteln schwer löslich und wird durch längeres Kochen damit in seine Komponenten gespalten. Jodäthyl ließ sich daran nicht anlagern.

Triisobutylamin und Allyljodid.

Je $^1/_{50}$ Gramm-Mol. beider Komponenten wurden mit 5 ccm Alkohol 4 Stunden im Rohr auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten war ein dicker Krystallbrei entstanden. Druck war nicht im Rohr. Nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus Äther–Alkohol silberglänzende Blättchen des Diisobutylamin–Jodhydrats vom Schmp. 272—273°, vorher Sintern.

0,1610 g gaben 0,1474 g AgJ.

Berechnet für $C_8H_{20}NJ$:	Gefunden:
J 49,41	49,49 % .

Triisoamylamin und Allyljodid.

2,3 g Amin, 1,7 g Allyljodid und 5 ccm Alkohol wurden im Rohr 8 Stunden auf 130—140° und, da auch dann der größte Teil noch flüssig war, weitere 4 Stunden auf 180° erhitzt. Die beim Erkalten ausfallenden Blättchen wurden abgesaugt und mit etwas Äther gewaschen. Das Diisoamylamin–Jodhydrat sintert bei etwa 250° und zersetzt sich bei über 260°. Ausbeute 50% des angewandten Materials.

3,565 mg gaben 0,1509 ccm N bei 22,5° und 753 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{24}NJ$:	Gefunden:
N 4,91	4,85 % .

[1]) Am. Soc. 34, 1411 (1912).

Triäthylamin und Octyljodid.

2,4 g n-Octyljodid und 1 g Triäthylamin wurden 2—3 Tage unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die sich danach ausscheidenden Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Äther–Alkohol Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt des Diäthylamin–Jodhydrats von 172—174°.

Äthyldi-n-propylsulfoniumjodid,
$(C_2H_5)(C_3H_7)_2S\,.\,J.$

Ein Gemisch äquimolekularer Mengen von Dipropylsulfid und Jodäthyl reagierte weder bei 4stündigem Erhitzen auf 60—70° noch bei 8 Wochen langem Stehenlassen. Als dann nach Zugabe von 10 ccm Wasser 2 Stunden über freier Flamme erhitzt wurde, bildeten sich zwei Schichten, eine untere, die aus einem rubinroten Öl bestand, und eine obere, wäßrige. Das Öl wurde mehrmals mit Wasser ausgekocht und die Auszüge mit der wäßrigen Schicht auf dem Wasserbade eingedampft. Die zurückbleibenden, rötlich gefärbten Tafeln zerfließen sehr rasch an der Luft und sind nur über Phosphorpentoxyd fest zu erhalten. Aus Äther–Aceton fällt das Äthyldipropylsulfoniumjodid zunächst ölig aus und wird beim Reiben fest. Schmp. 163°, vorher Sintern.

0,1316 g gaben 0,1126 g AgJ.

Berechnet für $C_8H_{19}SJ$:		Gefunden:
J	46,35	46,24 %.

Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig.

Äthyldi-n-propylsulfoniumjodid–Jodoform,
$J[(C_2H_5)(C_3H_7)_2S]\ldots J_3CH.$

Je $^1/_{300}$ Gramm-Mol. Dipropylsulfid, Jodäthyl und Jodoform wurden zusammengegeben und 3 Wochen sich selbst überlassen. Der dabei entstandene dunkelorangerote Brei wurde abgesaugt, der Rückstand auf Ton getrocknet (1 g) und entweder zur Entfernung unveränderter Ausgangsprodukte mit Äther und dann mit Wasser ausgelaugt, oder aus Alkohol-Äther umkrystallisiert. Letzteres muß vorsichtig geschehen, da der Körper in Berührung mit Lösungsmitteln wenig be-

ständig ist. Gelbe Nädelchen vom Schmp. 98—100°, vorher Sintern.

0,1697 g gaben 0,2405 g AgJ.

Berechnet für $C_9H_{20}SJ_4$:		Gefunden:
J	76,04	76,59 %.

Löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, unlöslich in Äther.

Allyldi-n-propylsulfoniumjodid,
$(C_3H_5)(C_3H_7)_2S \cdot J$.

Äquimolekulare Mengen von Allyljodid und Dipropylsulfid schieden nach einigen Stunden ein dunkelweinrotes Öl aus, dessen Menge sich weder durch stundenlanges Erhitzen auf 60—70°, noch durch einmonatiges Stehenlassen vermehrte. Es wurden daher zur Lösung 10 ccm absoluter Alkohol gegeben und weitere 4 Wochen stehen gelassen. Dann wurde mit viel Äther wieder ein Öl ausgeschieden, dies mit Äther gewaschen und mit Wasser ausgezogen. Der wäßrige Auszug hinterließ nach dem Verdampfen eine krystalline Masse, die, aus Aceton-Äther krystallisiert, farblose, derbe, prismatische Krystalle des Allyldipropylsulfoniumjodids vom Schmp. 79—80° gab. Ausbeute gering. Löslichkeit wie die der übrigen quartären Salze.

0,1100 g gaben 0,0905 g AgJ.

Berechnet für $C_9H_{19}SJ$:		Gefunden:
J	44,41	44,46 %.

Allyldi-n-propylsulfoniumjodid-Jodoform,
$J[(C_3H_5)(C_3H_7)_2S] \ldots J_3CH$.

1,32 g Jodoform, 0,4 g Propylsulfid und 0,56 g Allyljodid erstarrten schon nach 4—5 stündigem Stehen zu einem festen Kuchen. Nach 2 Tagen wurde auf Ton gepreßt. Bei vorsichtigem Umkrystallisieren aus Alkohol von nicht über 50° prachtvolle, leuchtendgelbe, in Rosetten angeordnete Blättchen vom Schmp. 77—78° nach vorherigem Sintern.

0,1715 g gaben 0,2373 g AgJ.

Berechnet für $C_{10}H_{20}SJ_4$:		Gefunden:
J	74,70	74,78 %.

Triallylsulfoniumjodid–Jodoform,

$J[(C_3H_5)_3S] \ldots J_3CH$.

1,32 g Jodoform, 0,38 g Diallylsulfid und 0,6 g Jodallyl[1]) verflüssigen sich in etwa $^1/_2$ Stunde. Nach 2 Tagen erstarrt das Gemisch zu einem braunen Krystallkuchen, der auf Ton gepreßt wurde. Der Körper ist gegen Lösungsmittel sehr empfindlich, so daß es nur einmal gelang, durch Umkrystallisieren sehr geringe Mengen winziger, gelber Nadeln zu erhalten. Die Reinigung wurde daher durch Waschen mit Äther und dann mit Wasser und Trocknen über Phosphorpentoxyd vorgenommen. Schmp. 82—84°, vorher Sintern.

0,1852 g gaben 0,2602 g AgJ.

Berechnet für $C_{10}H_{16}SJ_4$:		Gefunden:
J	75,15	75,93 %.

Äthylallyldiisobutylarsoniumjodid–Jodoform,

$J[(C_2H_5)(C_3H_5)(C_4H_9)_2As] \ldots J_3CH$.

Das dafür erforderliche Äthylallyldiisobutylarsoniumjodid wurde durch Zusammengabe äquimolekularer Mengen Allyljodid und Äthyldiisobutylarsin zunächst als grünliches Öl erhalten, das bald erstarrte. Ausbeute 4 g = 80 % der Theorie. Aus Aceton–Äther hygroskopische Nadeln vom Schmp. 146 bis 148°, vorher Sintern.

0,2025 g gaben 0,1232 g AgJ.

Berechnet für $C_{13}H_{28}AsJ$:		Gefunden:
J	32,90	32,89 %.

1,3 g des Jodids in 4 ccm absolutem Alkohol und 1,32 g Jodoform in 14 ccm Alkohol bei 30—40° zusammengebracht. Nach $^1/_4$ Stunde beginnt Krystallisation bräunlichgelber Prismen (1,7 g). Aus Alkohol skelettartige Krystalle. Schmp. 83°.

0,1755 g gaben 0,2126 g AgJ.

Berechnet für $C_{14}H_{29}AsJ_4$:		Gefunden:
J	65,13	65,46 %.

Verhältnismäßig leicht löslich in Aceton und Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther.

---

[1]) Versuche zur Darstellung von Triallylsulfoniumjodid aus Allylsulfid und Jodallyl schlugen fehl.

Äthyldi-n-propylbenzylarsoniumjodid.

Äquimolekulare Mengen Benzyljodid und Äthyldi-n-propylarsin vereinigen sich unter heftiger Reaktion zu dem quartären Salz. Man arbeitet daher besser in Ätherlösung. Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Äther–Alkohol. Glänzende Blättchen vom Schmp. 144°.

0,1832 g gaben 0,1062 g AgJ.

Berechnet für $C_{15}H_{26}AsJ$:		Gefunden:
J	31,13	31,33 %.

Ziemlich schwer löslich in Alkohol und noch schwerer in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

Äthyldi-n-propylbenzylarsoniumjodid–Jodoform,

$J[(C_2H_5)(C_3H_7)_2(C_6H_5CH_2)As]\,..\,J_3CH$.

Heiße Lösungen von 1,02 g Äthyldipropylbenzylarsoniumjodid in 5 ccm und 1 g Jodoform in 10 ccm absolutem Alkohol scheiden nach und nach ein braungelbes Öl aus. Nach 2 Stunden wurde die Mutterlauge abgegossen, das Öl durch Reiben zum Erstarren gebracht und durch Impfen mit dem festen Körper aus der Mutterlauge weitere Krystalle erhalten. Schmp. 75°, vorher Sintern. Durch vorsichtiges Umkrystallisieren aus 20 ccm absolutem Alkohol von 60—70° (längeres Erwärmen vermeiden) fielen citronengelbe, fahnenartige Krystalle vom gleichen Schmelzpunkt. Löslichkeit wie bei den analogen Verbindungen.

0,1949 g gaben 0,2300 g AgJ.

Berechnet für $C_{16}H_{27}AsJ_4$:		Gefunden:
J	63,34	63,77 %.

Methyl-n-propylallylphenylarsoniumjodid,

$(CH_3)(C_3H_7)(C_3H_5)(C_6H_5)AsJ$.

5 g Methylpropylphenylarsin und 4,5 g Allyljodid geben bald ein gelbliches Öl, das nach 16 Stunden hochviscos und dunkelweinrot war, aber nicht erstarrte. Lösen in Wasser, Abfiltrieren von unlöslichen Verunreinigungen und Stehenlassen nach dem Eindampfen über Phosphorpentoxyd ließ das Öl erst nach 4 Wochen erstarren. Ausbeute 6 g. Äußerst zerfließliche Nadeln, die nur über Phosphorpentoxyd haltbar waren und sich nicht umkrystallisieren ließen.

0,2011 g gaben 0,1255 g AgJ.

Berechnet für $C_{13}H_{20}AsJ$:		Gefunden:
J	33,60	33,73 %.

Ein Additionsprodukt mit Jodoform ließ sich daraus nicht darstellen.

Methyläthylallylphenylarsoniumjodid, $(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_5)(C_6H_5)AsJ$.

Äquimolekulare Mengen von Methyläthylphenylarsin und Allyljodid gaben die gleichen Erscheinungen wie beim vorigen Präparat, nur war das Jodid auch bei 4 monatigem Stehen über Phosphorpentoxyd nicht zum Erstarren zu bringen. Daß es tatsächlich vorlag, zeigte die Analyse des flüssigen Produktes.

0,4164 g gaben 0,2660 g AgJ.

Berechnet für $C_{12}H_{18}AsJ$:		Gefunden:
J	34,89	34,54 %.

Ein Jodoformanlagerungsprodukt herzustellen, wurde nach den Erfahrungen beim vorigen Körper nicht versucht.

Dimethylbenzylphenylarsoniumjodid–Jodoform, $2J[(CH_3)_2(C_6H_5CH_2)(C_6H_5)As] \ldots 3J_3CH$.

Das erforderliche Dimethylbenzylphenylarsoniumjodid wurde aus äquimolekularen Mengen Dimethylphenylarsin und Benzyljodid in 10 Stunden als harzige, auf Ton fast spröde werdende Masse erhalten, die aus Aceton in Tafeln vom Schmp. 119—120° herauskamen, im Gegensatz zu Burrows und Turner[1]), die 114—115° als Schmelzpunkt angeben. Die Analyse bestätigte die Reinheit unseres Produktes.

0,2215 g gaben 0,1299 g AgJ.

Berechnet für $C_{15}H_{18}AsJ$:		Gefunden:
J	31,75	31,69 %.

Dimethylbenzylphenylarsoniumjodid und Jodoform im Molekülverhältnis 2:3, in möglichst wenig Alkohol kalt bzw. bei gelinder Wärme gelöst, scheiden ein ockergelbes, zähes Öl aus, das nach mehrtägigem Stehen und Abgießen der Mutterlauge beim Reiben erstarrt. Durch Impfen fallen dann aus

[1]) Soc. 117, 1378 (1921).

der Mutterlauge weitere Krystalle aus. Beim Umkrystallisieren aus warmem (nicht heißem) Alkohol (15 ccm auf 1 g Rohprodukt) prachtvolle, leuchtendgelbe Nadeln vom Schmp. 88°.

0,1584 g gaben 0,2074 g AgJ.

Berechnet für $C_{33}H_{39}As_2J_{11}$:		Gefunden:
J	70,48	70,76 %.

Methylbenzyldiphenylarsoniumjodid-Jodoform,
$J[(CH_3)(C_6H_5CH_2)(C_6H_5)_2As] \ldots J_3CH$.

Lösungen von 1,15 g Methylbenzyldiphenylarsoniumjodid in 25 ccm und 1 g Jodoform in 12 ccm absolutem Alkohol scheiden, bei 60—70° zusammengegeben, nach $^1/_2$ Stunde hellgelbe Nadeln aus. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 116—117°. Löslichkeit wie bei den analogen Körpern.

0,2265 g gaben 0,2492 g AgJ.

Berechnet für $C_{21}H_{21}AsJ_4$:		Gefunden:
J	59,34	59,46 %.

Methylallyldiphenylarsoniumjodid-Jodoform,
$J[(CH_3)(C_3H_5)(C_6H_5)_2As] \ldots J_3CH$.

Methylallyldiphenylarsoniumjodid fällt aus 4,9 g Methyldiphenylarsin und 4 g Allyljodid zunächst als dunkelweinrotes Öl, das nach etwa 2 Stunden erstarrt. Abpressen auf Ton, Umkrystallisieren aus Alkohol. Derbe Prismen, die sich an der Luft rasch gelblich färben. Schmp. 144—145°.

0,1385 g gaben 0,0788 g AgJ.

Berechnet für $C_{16}H_{18}AsJ$:		Gefunden:
J	30,82	30,76 %.

2,1 g Arsoniumjodid in 4 ccm und 2 g Jodoform in 20 ccm Alkohol scheiden ein braungelbes, zähes Öl aus, das auch nach Abgießen der Mutterlauge und Verreiben mit Petroläther erst in 6 Monaten zu einer braungelben Masse erstarrte, in der Krystalle von Jodoform und quartärem Jodid eingebettet waren. Es wurde mechanisch getrennt. In Krystallen konnte die Molekülverbindung nicht erhalten werden; sie fiel stets ölig aus und erstarrte dann wieder zu der braungelben Masse. Schmp. 56—60°.

0,1045 g gaben 0,1228 g AgJ.

Berechnet für $C_{17}H_{19}AsJ_4$:		Gefunden:
J	63,02	63,52 %.

Ziemlich schwer löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig und Chloroform; unlöslich in Äther und Petroläther.

Dimethyldiphenylarsoniumjodid–Jodoform,

$J[(CH_3)_2(C_6H_5)_2As] \ldots J_3CH$.

Aus Dimethyldiphenylarsoniumjodid und Jodoform konnte in alkoholischer Lösung kein Additionsprodukt erhalten werden. Nach mehrmonatigem Stehen resultierte Dimethyldiphenylarsoniumtrijodid, offenbar durch Jodoformzersetzung entstanden. Daher wurden 1,55 g Methyldiphenylarsin, 1,1 g Jodmethyl und 2,5 g Jodoform zusammengegeben. Nach einer Stunde zerfloß das Jodoform zu einer Schmiere und nach 10 Stunden war die darüber stehende Schicht erstarrt. Beide Schichten wurden gut verrührt und nach einigen Tagen mit Äther behandelt, wobei alles zu einem citronengelben Pulver erstarrte. Abpressen auf Ton, Digerieren mit Äther bis zu dessen Farblosigkeit und dann mit Wasser und vorsichtiges Umkrystallisieren aus Aceton gab derbe, leuchtend orangegelbe Prismen. Schmp. 94°, vorher Sintern.

0,1396 g gaben 0,1678 g AgJ.

Berechnet für $C_{15}H_{17}AsJ_4$:		Gefunden:
J	65,13	64,96 %.

Diäthyldiphenylarsoniumjodid und Jodoform in Alkohol gab kaum einen Farbenumschlag. Nach dem Abdunsten des Alkohols blieb ein rotes Öl, das, mit Petroläther übergossen, nach einjährigem Stehen Diäthyldiphenylarsoniumtrijodid gab. Aus Alkohol dunkelrotbraune Krystalle vom Schmelzpunkt 63—64°.

0,1121 g gaben 0,1146 g AgJ.

Berechnet für $C_{16}H_{20}AsJ_3$:		Gefunden:
J	55,37	55,26 %.

Leicht löslich in Aceton und Essigester, schwer in Alkohol und Eisessig.

Benzyltriphenylarsoniumjodid–Jodoform,
$J[(C_6H_5CH_2)(C_6H_5)_3As] \ldots J_3CH.$

Das erforderliche Benzyltriphenylarsoniumjodid entsteht durch viertelstündiges Erwärmen äquimolekularer Mengen Triphenylarsin und Benzyljodid auf dem Wasserbade. Abpressen des Krystallkuchens auf Ton und Umkrystallisieren aus Alkohol–Äther. Glänzende Blättchen vom Schmp. 162°.

0,2422 g gaben 0,1080 g AgJ.

Berechnet für $C_{25}H_{22}AsJ$:		Gefunden:
J	24,23	24,10 %

Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Essigester.

1,31 g des Jodids in 25 ccm Alkohol werden zu 1 g Jodoform in 10 ccm Alkohol bei 60—70° gegeben. Das sich abscheidende Öl erstarrt beim Reiben zu braunroter Krystallmasse. Ausbeute 1,5 g. Schmp. 129°.

0,2754 g gaben 0,2840 g AgJ.

Berechnet für $C_{26}H_{23}AsJ_4$:		Gefunden:
J	55,33	55,73 %.

Schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Essigester, nicht löslich in Wasser, Äther, Benzol.

Aus der Mutterlauge des Additionsproduktes fielen nach mehrtägigem Stehen neben anderen Krystallen zentimeterlange, rotbraune Nadeln aus, die ausgelesen und aus Aceton–Äther krystallisiert wurden. Schmp. 136°. Nach Analyse und Verhalten gegen methylalkoholisches Kali, wobei Benzyltriphenylarsoniumjodid entstand, ist der Körper Benzyltriphenylarsoniumtrijodid.

0,1261 g gaben 0,1147 g AgJ.

Berechnet für $C_{25}H_{22}AsJ_3$:		Gefunden:
J	48,97	49,15 %.

Methyläthyldiphenylarsoniumbromid,
$(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)_2AsBr.$

Nach 4—5 stündigem Erhitzen äquimolekularer Mengen Methyldiphenylarsin und Bromäthyl im Rohr auf 100° krystallisierte das Salz in langen, lichtbrechenden Nadeln aus. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol–Äther 147—148°.

0,1385 g verbrauchten 3,9 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{15}H_{18}AsBr$:		Gefunden:
Br	22,66	22,53 %.

Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Benzol. Ein Jodoformanlagerungsprodukt ließ sich daraus nicht darstellen.

Diäthyldiphenylarsoniumbromid,

$(C_2H_5)_2(C_6H_5)_2AsBr$.

2,6 g Äthyldiphenylarsin und 1,3 g Bromäthyl schieden im Laufe von 6 Monaten derbe, prismatische Nadeln aus, die, aus Alkohol–Äther krystallisiert, bei 166—167° schmolzen. Löslichkeit wie beim vorigen Körper.

0,1012 g verbrauchten 2,8 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{16}H_{20}AsBr$:		Gefunden:
Br	21,80	22,13 %.

Triäthylpropylphosphoniumjodid,

$(C_2H_5)_3(C_3H_7)P \,.\, J$.

Äquimolekulare Mengen Triäthylphosphin und n-Propyljodid in Äther scheiden in einigen Stunden winzige Nadeln des Jodids ab. Ausbeute 50 % des angewandten Materials. Schmp. 178—180°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol.

0,1279 g gaben 0,1036 g AgJ.

Berechnet für $C_9H_{22}PJ$:		Gefunden:
J	44,09	43,55 %.

Triäthylbenzylphosphoniumjodid–Jodoform,

$J[(C_2H_5)_3(C_6H_5CH_2)P] \ldots J_3CH$.

Das Triäthylbenzylphosphoniumjodid wurde durch Zugabe von $^1/_{100}$ Gramm-Mol. Triäthylphosphonium zu $^1/_{100}$ Gramm-Mol. Benzyljodid unter Wasserkühlung erhalten. Aus Alkohol–Äther farblose Nadeln vom Schmp. 135°.

0,2021 g gaben 0,1412 g AgJ.

Berechnet für $C_{13}H_{22}PJ$:		Gefunden:
J	37,80	37,76 %.

Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton.

1,12 g des Jodids in 5 ccm und 1,32 g Jodoform in 14 ccm absolutem Alkohol bei mäßiger Wärme zusammengegeben. Das ausfallende braungelbe Öl erstarrt nach dem Verreiben mit Äther. Damit geimpft, scheidet auch die Mutterlauge einen Brei hellgelber Blättchen aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Schmp. 105°.

0,2122 g gaben 0,2720 g AgJ.

Berechnet für $C_{14}H_{23}PJ_4$:		Gefunden:
J	69,59	69,27 %.

Triäthylphosphin-Schwefelkohlenstoff und Jodoform.

Zu 1 g Triäthylphosphin-Schwefelkohlenstoff[1]), bei 30—35° in 15 ccm absolutem Alkohol gelöst, wurde eine etwa 80° warme Lösung von 2 g Jodoform in 20 ccm Alkohol gegeben. Nach kurzem Stehen schlug die Farbe über Hellweinrot und Grüngelb nach Gelb um; nach $^1/_2$ Stunde fielen gelbe Nadeln. Ausbeute 1 g. Schmelzpunkt des Triäthylphosphin-Jodoforms, $2(C_2H_5)_3P \ldots 3J_3CH$, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 122—123°. Das Produkt ist schwefelfrei.

4,217 mg gaben 1,934 mg CO_2 und 1,000 mg H_2O.
0,1216 g „ 0,1808 g AgJ.

Berechnet für $C_{15}H_{33}P_2J_9$:		Gefunden:
C	12,68	12,51 %
H	2,32	2,65 „
J	80,60	80,37 „ .

Wird Triäthylphosphin und Jodoform im Verhältnis 2 : 3 in warmem Alkohol gelöst zusammengegeben, so fällt beim Erkalten ein blaßgelber, krystalliner Körper vom Schmp. 127°. Auch durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol ist er nicht über 128—129° zu steigern. Auch die Analysenwerte ändern sich dadurch nicht.

5,390 mg gaben 2,715 mg CO_2 und 1,308 mg H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{33}P_2J_9$:		Gefunden:
C	12,68	13,74 %
H	2,32	2,72 „ .

[1]) Daß das Additionsprodukt von Schwefelkohlenstoff an Triäthylphosphin bei der Behandlung mit organischen Säuren Triäthylphosphinsulfid bildet, ist bekannt [Hantzsch u. Hibbert, Ber. 40, 1517 (1907)]. Es zeigte sich, daß dies auch bei 4—5 monatigem Aufbewahren des Körpers im verschlossenen Glase geschieht. Dabei entsteht neben Schwefelwasserstoff eine Schmiere, die beim Abpressen auf Ton farblose Krystalle gibt, die nach dem Umkrystallisieren Schmp. und Mischschmp. 94—95° des Triäthylphosphinsulfids zeigen.

Triäthylphosphinsulfidjodmethylat–Jodoform, $J[(C_2H_5)_3PSCH_3] \ldots 2J_3CH$.

Aus Triäthylphosphinsulfid allein wurde kein Additionsprodukt mit Jodoform erhalten, wohl aber aus dessen Jodmethylat. 0,5 g Triäthylphosphinsulfid in 3 ccm Alkohol, 1,32 g Jodoform in 14 ccm Alkohol und 4 g Jodmethyl wurden zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten fielen goldgelbe Blättchen neben knolligen Partikelchen. Von letzteren wurde mechanisch durch Absieben getrennt und die Blättchen vorsichtig aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 84°.

0,1209 g gaben 0,1840 g AgJ.

Berechnet für $C_9H_{20}PSJ_7$:		Gefunden:
J	82,31	82,26 %.

Methylaminjodhydrat und Äthylenjodid.

1,6 g Jodhydrat in 5 ccm und 2,82 g Äthylenjodid in 15 ccm Alkohol liefern, bei 50—60° zusammengebracht, unter stürmischer Äthylenentwicklung ein schwarzes Öl, das nach dem Abgießen der Mutterlauge nach 24 Stunden zu plattenförmigen, blauschwarzen Krystallen des Methylammoniumtrijodids, $CH_3NH_2 . HJ \ldots J_2$, erstarrt. Schmp. 35—37°. Umkrystallisieren ließ es sich nicht.

0,4543 g gaben 0,7732 g AgJ.

Berechnet für CH_6NJ_3:		Gefunden:
J	92,25	91,98 %.

Mit Ausnahme von Petroläther leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln und in Wasser.

Dipropylaminjodhydrat und Äthylenjodid.

Dipropylaminjodhydrat wurde durch Zugabe von 3 g konzentrierter Jodwasserstoffsäure zu einer Lösung von 2 g Dipropylamin in 50 ccm Äther dargestellt. Waschen der ausgeschiedenen Krystalle mit Äther und Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol. Zentimeterlange, glänzende Nadeln vom Schmelz- und Zersetzungsp. 230—235°, vorher Sintern.

0,1772 g gaben 0,1822 g AgJ.

Berechnet für $C_6H_{16}NJ$:		Gefunden:
J	55,45	55,57 %.

1,15 g Jodhydrat in 4 ccm und 1,4 g Äthylenjodid in 8 ccm Alkohol geben bei heißer Einwirkung Farbenumschlag nach Schwarzbraun und Äthylenentwicklung, aber keine Fällung. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels auf dem Wasserbade und mehrfachem Verreiben des öligen Rückstandes mit Äther erstarrte dieser zu stahlblauen Krystallen des Dipropylammoniumtrijodids, $(C_3H_7)_2NH.HJ...J_2$; Ausbeute 2 g. Schmp. 58—59°, vorher Sintern. Ein geeignetes Krystallisationsmittel ließ sich nicht finden.

0,2050 g gaben 0,3000 g AgJ.

Berechnet für $C_6H_{16}NJ_3$:		Gefunden:
J	78,88	79,10 %.

In allen Lösungsmitteln, außer Petroläther, leicht löslich. Durch Wasser wird es zum Teil zersetzt.

Diisobutylaminjodhydrat und Äthylenjodid.

1,28 g Jodhydrat und 1,41 g Äthylenjodid gaben in alkoholischer Lösung Äthylenentwicklung und Farbenumschlag nach Dunkelrotbraun. Das über Nacht ausfallende Öl wurde nach dem Abgießen der Mutterlauge fest. Rotbraune Blättchen des Diisobutylammoniumtrijodids, $(C_4H_9)_2NH.HJ...J_2$. Schmp. 57—58°, vorher Sintern. Ändert sich durch Umkrystallisieren aus Eisessig nicht.

0,1886 g gaben 0,2607 g AgJ.

Berechnet für $C_8H_{20}NJ_3$:		Gefunden:
J	74,55	74,70 %.

Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Eisessig.

Tribenzylaminjodhydrat und Äthylenjodid.

Je $^1/_{400}$ Gramm-Mol. der Komponenten in 7 bzw. 4 ccm Alkohol heiß gelöst und nach dem Zusammengeben eine Minute zum Sieden erhitzt. Nach einer Stunde fallen 1,2 g prachtvolle, metallglänzende, rotbraune Nadeln. Schmp. 133°; vorher Sintern. Umkrystallisieren erhöht den Schmelzpunkt des Tribenzylammoniumtrijodids, $(C_6H_5CH_2)_3N.HJ...J_2$, nicht. Löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol.

0,1852 g gaben 0,1944 g AgJ.

Berechnet für $C_{21}H_{22}NJ_3$:		Gefunden:
J	56,95	56,73 %.

Pyridinjodhydrat und Äthylenjodid.

Pyridinjodhydrat erhielten wir durch Zugabe von 2 g Jodwasserstoffsäure (1,96) zu einer Lösung von 1 g Pyridin in 50 ccm absolutem Äther, Abpressen des schmierigen Niederschlages und Umkrystallisieren aus Alkohol als farblose Blättchen (1,1 g), die bei 185° sinterten und bei 190—195° schmolzen im Gegensatz zu der Literaturangabe[1]), wonach der Schmp. bei 268° liegen soll. Daß unser Körper rein war, zeigte die Analyse.

0,1643 g gaben 0,1868 g AgJ.

Berechnet für C_5H_6NJ:		Gefunden:
J	61,35	61,44 %.

Angewandt: 1,04 g Pyridinjodhydrat in 10 ccm und 1,41 g Äthylenjodid in 12 ccm Alkohol. Erscheinungen wie früher. Nach $^1/_2$ Stunde fielen beim Reiben Kryställchen von Pyridinjodhydrat aus. Nach dessen Abtrennung wurde der Alkohol abgedampft. Rückstand erstarrte zu metallglänzenden, blauschwarzen Nadeln des Pyridinjodhydrat-dijodids, JH. $C_5H_5N \ldots J_2$; Schmelzpunkt nach dem Trocknen auf Ton 129—130°; wird durch Umkrystallisieren aus Äther–Aceton nicht erhöht. Bei längerem Erwärmen mit Aceton tritt Spaltung in die Komponenten ein.

0,2128 g gaben 0,3258 g AgJ.

Berechnet für $C_5H_6NJ_3$:		Gefunden:
J	82,65	82,74 %.

Tetrapropylammoniumjodid und Äthylenjodid,

im Verhältnis 1,04 g in 5 ccm und 0,94 g in 6 ccm Alkohol heiß zusammengegeben, liefern sofort tiefbraune Farbe unter Gasentwicklung, die bei 50° zu Ende geführt wird. Beim Abkühlen fallen 1,4 g rotbrauner Nadeln des Tetrapropylammoniumtrijodids, $J[(C_3H_7)_4N] \ldots J_2$, aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 98° schmelzen.

[1]) Am. Soc. 19, 326 (1897).

0,1558 g gaben 0,1944 g AgJ.

Berechnet für $C_{12}H_{28}NJ_3$:		Gefunden:
J	67,20	67,45 %.

Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Wasser. Methylalkoholisches Kali baut zum Monojodid ab.

Antipyrinjodmethylat und Äthylenjodid,

im Verhältnis 1,1 g in 4 ccm und 1 g in 6 ccm Alkohol zusammengegeben. Sofortiger Farbenumschlag nach Schwarzgrün; bald fiel das Antipyrinjodmethylatdijodid, $J[C_{12}H_{15}ON_2]\ldots J_2$, in blaugrünen, metallglänzenden Blättchen aus (1,7 g), die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 132—133° schmolzen.

0,1222 g gaben 0,1478 g AgJ.

Berechnet für $C_{12}H_{15}ON_2J_3$:		Gefunden:
J	65,24	65,36 %.

Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Äther.

Dimethyldiphenylarsoniumjodid und Äthylenjodid.

Je $^1/_{300}$ Gramm-Mol. in 5 ccm absolutem Alkohol heiß gelöst und zusammengegeben, liefern unter Farbenumschlag über Dunkelweinrot bis Schwarzgrau nach $^1/_4$ Stunde ein schwarzes Öl, das nach dem Abgießen der Mutterlauge und Reiben zu braunschwarzen Krystallen des Dimethyldiphenylarsoniumtrijodids erstarrt. Schmelzpunkt nach Krystallisieren aus Alkohol 70—72°, angegeben 69,5°.

0,1866 g gaben 0,2060 g AgJ.

Berechnet für $C_{14}H_{16}AsJ_3$:		Gefunden:
J	59,53	59,67 %.

Methylalkoholisches Kali baut zu Dimethyldiphenylarsoniumjodid vom Schmp. 209—211° ab. Michaelis und Link[1]) und Steinkopf und Schwen[2]) geben 190° an. Unser Rohprodukt schmolz ebenso, stieg aber durch Umkrystallisieren bis zur angegebenen Höhe. Aus Methyldiphenylarsin und Jodmethyl erhielten wir das Jodid sofort vom Schmp. 209—211°.

---

[1]) Michaelis u. Link, Ann. Chem. **207**, 204 (1881).

[2]) Steinkopf u. Schwen, a. a. O.

Trimethylsulfoniumjodid und Äthylenjodid.

Angewandt: Je $^1/_{200}$ Gramm-Mol. in 10 ccm heißem Alkohol. Ausscheidung eines schwarzen Öls, das nach dem Verreiben mit Äther und mehrtägigem Stehen erstarrte. Schmelzpunkt nach dem Umkrystalllisieren aus Essigester–Äther 38—39°, wie für Trimethylsulfoniumtrijodid angegeben.

Trimethylsulfoniumtrijodid und Jodoform.

Heiße Lösungen von 1,14 g Trijodid und 1 g Jodoform in 8—10 ccm Methylalkohol scheiden nach etwa $^1/_2$ Stunde gelbe Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol Schmp. und Mischschmp. 160—162° des Trimethylsulfoniumjodid–Jodoforms, dargestellt aus den Komponenten, zeigen.

Chinon und Tetraäthylphosphoniumjodid.

2,75 g Tetraäthylphosphoniumjodid in 7 ccm und 1,1 g Chinon in 5 ccm Eisessig heiß zusammengegeben. Sofortiger Farbenumschlag nach Schwarzbraun. Nach $^1/_2$ Stunde fallen erst grüne Nadeln und dann blauviolette Blättchen. Bei Abmessung des richtigen Zeitpunktes gelingt es, beide fast quantitativ zu trennen. Völlige Trennung durch Behandeln mit Äther, in dem die Blättchen unlöslich sind. Die grünen Nadeln erweisen sich durch Schmp. und Mischschmp. 170° als Chinhydron. Die Blättchen, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig, wobei sie rotbraun werden, bei 69—70° schmelzen, sind nach Analyse und Verhalten gegen Natronlauge, wobei Tetraäthylphosphoniumjodid entsteht, Tetraäthylphosphoniumtrijodid, $(C_2H_5)_4PJ_3$.[1])

4,104 mg gaben 2,700 mg CO_2 und 1,350 mg H_2O.
3,563 mg „ 2,561 mg AgJ.

Berechnet für $C_8H_{20}PJ_3$:		Gefunden:
C	18,18	17,94 %
H	3,79	3,64 „
J	72,16	71,87 „ .

In analoger Weise gab Chinon mit Dimethyl- bzw. Diäthyldiphenylarsoniumjodid deren Trijodide und Chinhydron.

[1]) Jörgensen, der das Trijodid aus dem Monojodid und Jod dargestellt hat [Dies. Journ. [2] 3, 334 (1871)], gibt als Schmp. 66—67° an.

Chloranil und Chinolinjodäthylat.

Beim Zusammengeben heißer Lösungen von $^1/_{300}$ Gramm-Mol. Chinolinjodäthylat in 2 ccm und $^1/_{300}$ Gramm-Mol. Chloranil in 12 ccm Eisessig und Aufkochen der Lösung tritt Farbenumschlag bis fast Schwarz ein. Nach $^1/_2$ Stunde fällt etwas Öl, nach 1—2 Stunden ein Krystallgemisch aus goldgelben Blättchen und weißen Nadeln aus, und erst nach einem Tage krystallisieren blauschwarze Würfel aus. Letztere bleiben beim Behandeln mit Äther ungelöst. Das nach dem Verjagen des Äthers bleibende Gemisch wird mit kaltem Alkohol behandelt, wobei fast nur die gelben Blättchen gelöst werden. Die weißen Nadeln erweisen sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als Tetrachlorhydrochinon vom Schmp. 230—232°, die goldgelben Blättchen als unverändertes Choranil. Die blauschwarzen Krystalle können nicht umkrystallisiert werden, da sie von Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, Eisessig, Benzol, Aceton zum Teil schon in der Kälte in Chloranil, Jod und Chinolinjodäthylat gespalten werden. Nach vorsichtigem Waschen mit wenig Alkohol und Äther wurden mechanisch die am besten ausgebildeten herausgelesen und analysiert. Sie erweisen sich als eine Molekülverbindung von 1 Chloranil, 1 Chinolinjodäthylat und 2 Jod (Formel I oder II).

4,866 mg gaben 4,557 mg CO_2 und 0,820 mg H_2O.
3,961 mg „ 3,691 mg CO_2 „ 0,765 mg H_2O.
6,294 mg „ 0,1313 ccm N bei 25° und 758 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{12}O_2NCl_4J_3$:		Gefunden:	
C	26,00	25,54	25,41 %
H	1,52	1,89	2,16 „
N	1,78	2,38	— „ .

Zur Konfiguration der höheren aliphatischen ungesättigten Säuren und deren Salze.

Von

J. Klimont.

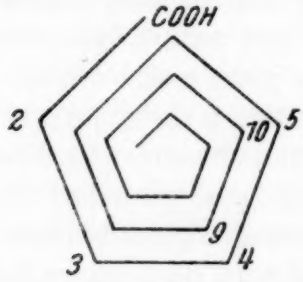
(Eingegangen am 8. Dezember 1924.)

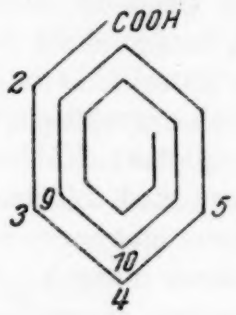
Jedem, der sich mit Fettchemie beschäftigt, fällt das eigentümliche Verhalten sowohl der ungesättigten Fettsäuren, wie auch ihrer Salze auf. Nun wurde zwar die Chemie der ungesättigten Fettsäuren in den letzten Jahren ausgebaut und über die Lage der Doppelbindung besteht kein Zweifel, aber dennoch bergen diese Bestandteile der natürlichen Fette noch manche Rätsel. So ist es bis nun nicht recht erklärlich, daß die einfach ungesättigte Ölsäure von den mehrfach ungesättigten Säuren gleicher Kohlenstoffzahl und linearer Struktur, der Linolsäure und Linolensäure dadurch abgesondert erscheint, daß letztere eine hervorragende Trockenfähigkeit besitzen, welche der ersteren mangelt. Zwar nimmt auch die Ölsäure Sauerstoff auf, aber nur in mäßiger Menge und erst nach längerer Zeit, während die Linolsäure, noch mehr aber die Linolensäure den Sauerstoff begierig aufsaugt und festhält, so daß dieses Absorptionsvermögen mit der Zahl der Doppelbindungen im Molekül wächst. Wie sehr dies Verhalten stets befremdet hat, geht daraus hervor, daß man vor der Feststellung der Anzahl der Doppelbindungen dreifache Bindungen in den genannten Säuren annahm. Weiterhin bleibt es unverständlich, daß die Salze der ungesättigten Fettsäuren in den Fettlösungsmitteln häufig leichter löslich sind, als diejenigen mancher gesättigter Säuren, und daß sich manche der Salze, zum Beispiel diejenigen des Bleis, des Bariums und Zinks hierdurch sehr erheblich von denen der gesättigten organischen Säuren überhaupt unterscheiden.

1. Um zunächst dem Grunde des Sauerstoffabsorptionsvermögens näher zu kommen, darf man die Struktur der höher-

molekularen aliphatischen Säuren nicht übersehen. Klimont hat bereits an anderer Stelle dargetan, daß die Form der linearen Struktur insbesondere dann nicht unberücksichtigt gelassen werden darf, wenn doppelte Bindungen vorliegen.[1]) Wird für die Wirkung der Kohlenstoffvalenzen die Richtung nach den Ecken eines Tetraeders angenommen, und diese Annahme hat sich allgemein Geltung verschafft, so muß sie auch für Verbindungen von linearer Struktur gelten. Dann ergeben sich offene, in Spiralen gewundene Ringe, welche bei Säuren der Carboxylgruppe einen sterischen Einfluß auf eine vorhandene Doppelbindung und umgekehrt gestatten.

Die Lage der Doppelbindung ist bei der Ölsäure zwischen dem 9. und 10. Kohlenstoffatom festgestellt. Wäre sie zwischen 4 und 5 gelegen, müßte sich wegen einer vorhandenen $\gamma - \delta$-Stellung ein Lacton bilden. Dies geschieht bekanntlich nicht,





aber dennoch bleibt die Doppelbindung nicht ohne Einfluß auf die Carboxylgruppe, da sie räumlich auch in Beziehung zu ihr ebenso gelagert ist, wie jene.

Dem Kohlenstoffatom 9 kommt räumlich die Situation der γ-Stellung, dem Kohlenstoffatom 10 diejenige der δ-Stellung zu und es darf nicht übersehen werden, daß unter diesen Umständen die Doppelbindung zunächst eine Anziehung auf die Carboxylsauerstoffe auszuüben befähigt ist. Sie lagern sich vor die ungesättigte Bindung, ohne sich anzulagern und beschäftigen deren freie Valenzen; sie schützen dadurch diese vor Oxydation, während die anderen ungesättigten Bindungen Sauerstoff ohne weiteres anlagern können. Dies dürfte der

[1]) Vgl. Ulzer-Klimont, Allgemeine und physiologische Chemie der Fette. Berlin 1906.

Grund sein, warum reine Olivenöle, welche hauptsächlich aus Ölsäureglycerid bestehen, so sehr beständig sind.

2. Die Zugehörigkeit aller höher molekularen Fettsäuren zu der Pseudoreihe ist schon deshalb wahrscheinlich, weil sie sehr schwache Elektrolyte sind. Aber die ungesättigten Säuren und deren Salze zeigen den Charakter der Pseudoreihe in ausgeprägter Weise, denn die auffallende Löslichkeit der fettsauren Salze in Äther und Fettlösungsmitteln dürfte hauptsächlich auf diesen Umstand zurückzuführen sein. Daß nämlich bei ihnen die Pseudoform vorherrschend ist und selbst die Alkalisalze nur Mischungen beider Formen präsentieren, geht daraus hervor, daß letztere bei höherer Temperatur sich in Fetten erheblich lösen, aus dieser Lösung aber durch wäßrige Erdalkalisalzlösungen selbst nach dem Erkalten nicht mehr ausfällbar sind. Erst nach längerem Stehen gehen die Alkalisalze wieder in die Form echter Salze über, fallen sodann aus der Lösung heraus und reagieren wiederum normal.

Eine solche Einordnung der Salze könnte sich auch auf die fettlöslichen Blei- und Bariumsalze usw., sowie auf die wasserunlöslichen Erdalkalisalze usw. erstrecken. In der Tat steht das Verhalten des öl-, des linol-, des linolensauren Bleis mit dieser Annahme nicht im Widerspruche, da die genaue Beobachtung der Reaktionsvorgänge bei diesen Salzen lehrt, daß sie keineswegs zu den Verbindungen der echten Säuren gehören; behandelt man sie nämlich mit verdünnter Schwefelsäure, so setzen sie sich nicht sofort in Fettsäuren und Bleisulfat um, sondern es bedarf längerer Zeit, häufig sogar der Erwärmung, um diese Umsetzung zu vollenden.

Man könnte nun einwenden, die Verzögerung rühre daher, daß die Mineralsäure aus dem Salze zunächst Fettsäure ausscheidet, welche dieses umhüllt und so der weiteren Einwirkung der wäßrigen Mineralsäure entzieht. Aber eine solche Argumentation wird hinfällig, wofern man statt des Bleisalzes dessen ätherische Lösung zur Reaktion benutzt. Schüttelt man sie mit der wäßrigen Säure gut durch, so scheidet sich auch bei diesem Vorgange nur wenig Bleisulfat ab und will man rasch zum Ziele gelangen, so ist es das beste, den Äther abzudestillieren und das Salz an und für sich mit der Schwefelsäure zu erwärmen.

Das ist auch der Grund, warum man die Zersetzung des ölsauren Bleis in der ätherischen Lösung mit konzentrierter Salzsäure vornimmt. Der Äther entzieht das Salzsäuregas und dieses, zu den stärksten Säuren zählend, vermag sehr rasch die Umlagerung des Pseudosalzes zu einem echten Salze zu bewerkstelligen.

Steht somit nichts der Annahme entgegen, daß hier nicht Salze der echten Säuren vorliegen, so bedarf es noch der Erklärung, warum manche Salze ungesättigter Fettsäuren in Äther schwerer löslich, manche darin aber leichter löslich sind, als die korrespondierenden ölsauren Salze. Die Löslichkeit wird zweifellos vom Schmelzpunkte des Salzes beeinflußt und dieser ist wiederum vom Schmelzpunkte bzw. Erstarrungspunkte der Fettsäuren abhängig. Erucasaures Blei z. B. ist in Äther schwer löslich, wohl aber leicht löslich in geeigneten Fettlösungsmitteln mit höherem Siedepunkte, welche eine Erwärmung gestatten, weil die Erucasäure einen höheren Schmelzpunkt, als die Ölsäure besitzt. Andererseits sind die Bleisalze der mehrfach ungesättigten Fettsäuren (sofern sie rein und nicht oxydiert sind) durchaus leichter löslich, als die ölsauren Bleisalze, weil die mehrfach ungesättigten Säuren einen noch niedrigeren Erstarrungspunkt besitzen, als die Ölsäure.

Das ölsaure Barium z. B. ist in Benzol und Alkohol unlöslich; das linol- und linolensaure Barium hingegen sind so sehr löslich, daß dieser Umstand bekanntlich zur Trennung der mehrfach ungesättigten von den einfach ungesättigten Säuren vorgeschlagen wurde.[1])

Demnach sollte man meinen, es sei nicht notwendig, anzunehmen, daß die fettlöslichen Salze der Fettsäuren der Pseudoreihe angehören; man brauchte die Lösung der Öl-, der Stearinsäure usw. in Wasser gelegentlich der Lösung von Alkaliseifen in diesem Medium nicht auffallender zu finden, als die Lösung von Metallen und Erdalkalimetallen in Fettlösungsmitteln gelegentlich der Lösung von deren Seifen im letztgenannten Medium. Man könnte ferner der Meinung sein, die Löslichkeit von Salzen in irgendwelchen Lösungsmitteln richte

---

[1]) Farnsteiner, Z. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 2, 1 (1899); 6, 161 (1903).

sich ausschließlich nach der Löslichkeit der Salzbestandteile. So z. B. sei das Lösungsverhalten des Natriumacetates völlig klar, sowohl in bezug auf Wasser, wie auch in bezug auf Fettlösungsmittel, da Essigsäure in diesen löslich, einen kleinen Teil des Natriums mit zur Lösung zwingt und mehr als schwache Löslichkeit des Salzes in Fetten auch nicht konstatiert werden kann. Dies reicht zwar zur Erklärung des Lösungsverhaltens mancher Salze noch immer nicht aus, aber eine derartige Erklärung wäre immerhin annehmbar, wenn man nicht nachweisen könnte, daß sie an und für sich unrichtig ist.

Das Lösungsverhalten von Salzen richtet sich offenbar überhaupt nicht nach dem Lösungsvermögen von dessen Komponenten, sondern nur nach dem Umstande, ob ein echtes oder ein Pseudosalz irgendwelcher Form vorliegt. Alle Halogenalkalisalze z. B. sind echte Salze, was schon aus deren Wasserlöslichkeit hervorgeht. Einer ihrer Komponenten, das Halogen, ist sicherlich in Fetten und Fettlösungsmitteln löslich, dennoch aber sind die Salze in diesen Stoffen völlig unlöslich; ihre Komponenten sind eben durchaus jonogen gebunden.

Lehrt dieses Beispiel somit, daß die Löslichkeit von Salzen in Fetten und Fettlösungsmitteln durch den Pseudocharakter dieser Salze bedingt ist, so legt es auch den Beweis dar, daß die Schmelzpunkte der Komponenten des Salzes für diese Löslichkeit nicht allein in Frage kommen können, sondern daß insbesondere für die auffallende Löslichkeit der Salze ungesättigter Fettsäuren in Fettlösungsmitteln noch ein anderer Grund vorwalten muß. In der Tat tritt der stärkere Pseudocharakter der Salze ungesättigter Fettsäuren gegenüber demjenigen der Salze gesättigter Fettsäuren gleicher Kohlenstoffzahl schon bei deren Alkohollöslichkeit hervor. Für die Lithiumsalze z. B. liegen genaue Messungen vor[1]):

	100 ccm Wasser lösen bei		100 ccm Alkohol (0,797) lösen bei	
	18° C	25° C	18° C	25° C
Lithiumoleat . . .	0,0674 g	0,132 g	0,9084 g	1,009 g
Lithiumstearat . . .	0,01 g	0,012 g	0,041 g	0,0532 g

[1]) Partheil u. Ferié, Arch. d. Pharm. 241, 545.

Das Oleat des Lithiums ist also in Alkohol unverhältnismäßig leichter löslich, als dessen Stearat.

Unter solchen Umständen muß erwogen werden, ob nicht die Doppelbindung noch einen weiteren Einfluß auf die Carboxylgruppe auszuüben vermag, als eingangs dargelegt wurde. Dies ist in der Tat möglich. Sie kann nämlich deren Wasserstoff derart festlegen, daß er nicht mehr beide Carboxylsauerstoffe befriedigt, sondern nur mehr eines, so daß der Pseudocharakter der Säure hierdurch noch verstärkt wird. Diese Annahme würde eine Stütze in den Untersuchungen von F. Feigl finden[1]), welcher zeigte, daß die Kupfersalze der Oxime der Atomgruppierung, R—CH—C—R, sich in Ammoniak lösen,

OH NOH

wofern das Oxim nur aliphatische Alkylreste enthält, aber in diesem Reagens unlöslich sind, wofern an Stelle der Alkylreste Phenylreste sich befinden; die Deutung dieser Verschiedenheit ist nach F. Feigl vorläufig nur durch die Beeinflussung des Kupfers durch eine Nebenvalenzabsättigung der Phenylgruppen, mithin indirekt durch Doppelbindung möglich und es scheint dieser Einfluß ungesättigter Bindungen auch auf den Charakter von Säuren und Salzen durchgreifender zu sein, als man bisher annahm.

Man könnte weiterhin den Ausführungen über die Pseudoölsalze entgegenhalten, daß nicht einzusehen ist, warum eine echte Lactonbildung nicht eintritt, wenn die Stellung 9—10 der $\gamma - \delta$-Stellung gleichwertig ist. Demgegenüber muß man aber in Berücksichtigung ziehen, daß eine Gleichwertigkeit beider Stellungen nicht vorhanden ist, sondern nur eine gewisse Gleichartigkeit. Die Anlagerung des Carboxylsauerstoffes wird bei der $\gamma - \delta$-Stellung nicht durch Methylenwasserstoffe sterisch behindert, wie dies bei der 9.—10. Stellung der Fall ist.

Die Salze der ungesättigten Fettsäure (und auch mancher gesättigten) sind in Rücksicht auf ihre technische Wichtigkeit noch nicht umfassend untersucht. Einige diesbezügliche, nicht uninteressante Feststellungen nahmen auf meine Veranlassung

---

[1]) Ber. 56, 2083 (1923); Z. f. anal. Chem. 64, 42 (1924).

Herr Ing. Camillo Bussetti von Moltini und Fräulein Grete Benedek vor:

Ölsaures Calcium. Weißer Körper, der lufttrocken sich wachsartig anfühlt und auf dem Wasserbade schmilzt. Schmelzpunkt 83—84° C. In warmem und kaltem Äther nur teilweise unlöslich (im Gegensatze zu den Literaturangaben), in kaltem Benzin (Siedep. 90° C) teilweise, in warmem vollständig löslich. Nach mehrstündigem Stehen entsteht eine milchige Trübung, die Lösung stockt weiterhin zu einer opalisierenden Gallerte. Beim Schütteln scheidet sich das Calciumsalz aus. In Mineralöl von der Dichte 0,883 ist dasselbe Verhalten wie in Benzin zu beobachten.

Elaidinsaures Quecksilber. Die Löslichkeit dieses Salzes in Äther ist sehr gering, dagegen ist es in Öl erheblich löslich. Schmelzp. 115° C.

Elaidinsaures Silber. Ist in Öl teilweise löslich und bildet eine Gallerte.

Elaidinsaurer Kalk. Teilweise in Äther löslich, löst sich sehr leicht in heißem Öl, backt bereits auf dem Wasserbade zusammen und schmilzt bei 137° C.

Linolensaures Calcium. Weißer Körper, der sich an der Luft leicht oxydiert und dabei gelbbraun bis rotbraun wird. Auf dem Wasserbade schmilzt er zu einer gelbbraunen Masse. Schmelzpunkt unscharf; die Substanz sintert bei 71° C und ist bei 74° C geschmolzen. Im kalten und warmen Äther etwas löslich, ebenso im kalten Benzin. Im warmen Benzin ist die Löslichkeit erheblich. Beim Verdunsten der Benzinlösung scheidet sich eine klebrige Masse ab, in der sowohl linolensaures Calcium, als auch linusinsaures Calcium vorhanden sind. In Mineralöl von der Dichte 0,885 zeigt die Verbindung ähnliches Verhalten, wie im Benzin. 0,2 g in 3 g Mineralöl auf 150° C erwärmt, schmelzen im Öl zu einem dunkelroten Klumpen, der sich an den Glaswänden anlegt.

Erucasaures Calcium. Weißer Körper schmilzt bei 102—103° C. In heißem Benzin vollkommen löslich. Bei raschem Abkühlen erfolgt keine Veränderung. Nach mehrstündigem Stehen ist die Lösung zu einer milchig opalisierenden Masse gestockt. In Mineralöl von der Dichte 0,885 ist es bei

etwa 150° C vollkommen löslich und wird nach einstündigem Stehen etwas viscoser. Nach mehrstündigem Stehen stockt die Lösung klar. In heißem Benzol ist es vollkommen klar löslich. Beim Abkühlen trübt sich die Lösung wieder.

Palmitinsaures Calcium. Weißer fettiger Körper, der in Mineralöl in der Wärme vollkommen löslich ist. Ebenso in warmem Benzin. Die Mineralöllösung stockt zu einer gallertigen Masse.

Palmitinsaures Kupfer. Löst sich in heißem Öl und in geschmolzenem Paraffin. Wenn das Salz mit Paraffin erwärmt wird, so scheidet sich plötzlich reduziertes Kupfer aus. Das Salz backt bei 103° C zusammen, wird durchsichtig, schmilzt aber erst bei 138° C.

Palmitinsaures Eisen. Löst sich in geschmolzenem Paraffin, backt bei 153° C zusammen und schmilzt bei 182° C.

Stearinsaures Calcium. Ist in Äther unlöslich, löst sich aber in Mineralöl von der Dichte 0,885 in der Wärme klar und stockt nach mehrstündigem Stehen zu einer klaren Masse, die sich später trübt. Es schmilzt bei 179—180° C.

Laurinsaures Calcium. Weißer fettiger Körper, der sich in Mineralöl von der Dichte 0,885 auf dem Wasserbade nicht vollständig löst, erst beim Erhitzen auf 150° C wird die Lösung vollständig klar.